

45

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BIYOLOJİK ÖRNEKLERDEKİ VANADYUMUN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ

Mehmet YAMAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA


1990

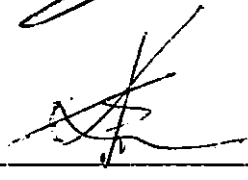
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
GENEL İÇ

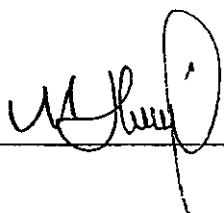
Tarih: / /
Sıra No: / /
Tarih: / /

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim dalında
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan  Prof. Dr. Şeref GÜÇER

Üye  Prof. Dr. Şeref KUNÇ

Üye  Doç. Dr. Mustafa DEMİR

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu
onaylarım.

...../...../1990

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada bitki, hayvan dokusu ve idrar gibi biyolojik örneklerdeki vanadyumun Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayini amaçlanmıştır. Bu amaçla analiz şemasına bir zenginleştirme basamağının eklenmesi düşünülmüş ve aktif karbon ile zenginleştirme seçilmiştir. Vanadyumun değişik ligandlarla kompleksi oluşturulup aktif karbon üzerinde adsorplanmıştır. Yapılan çalışmalarda en iyi kompleksleştirici 8-hidroksikinolin (oksin) ve optimum pH aralığı 2.9-3.4 olduğu gözlemlenmiştir. Cupferronun da iyi bir kompleksleştirici olduğu ancak ditizon ve APDC nin hiç zenginleştirme sağlamadıkları görülmüştür.

Biyolojik örnekler için yaş ve kuru yakma denenmiş ve kuru yakmanın daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Bu teknikle biyolojik örneklerdeki 0.4-100 ppb aralığındaki vanadyum miktarları tayin edilmiştir. Yöntemin relatif standart sapması çok küçük olup % 5.60 ppb dir.

Ölçüm ve zenginleştirme basamaklarında girişim yapabilecek katyon ve anyonlar araştırılmış ve ölçüm basamağında girişim yapan Ca, Al ve Mg zenginleştirme basamağında uzaklaştırılmıştır.

ABSTRACT

In this work, the determination of vanadium in biological samples such as plant tissue, animal tissue and urine with Flame Atomic Absorption Spectrophotometry is proposed. After dry ashing of plant and animal tissues, vanadium is chelated with 8-hydroxyquinoline and is adsorbed on the activated carbon. Optimum working range is pH 2.9–3.4 for oxin.

The analytical schema allows the precise determination of 0.4–100 ppb in biological materials. Interferences from elements present in the matrix were investigated in the step of measurement and enrichment. A increase in the interference from Al, Mg and Ca is observed but eliminations of these problems can be achieved by enrichment step to the analytical schema.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya beni yönlendiren, çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Sayın Hocam Prof. Dr. Şeref GÜÇER' e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün olanaklarından yararlanmamı sağlayan bölüm başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Şeref KUNÇ' a da teşekkür ederim

Doku örneklerinin alınmasında kolaylık gösteren Elazığ EBK ilgilii elemanlarına, AAS analizleri esnasında bana yardımcı olan teknisyen Atilla Aslan' a, tezin yazımında yardım eden M. Emin Akkılıç ve Abdurrahman Öksüz' e de teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca gösterdiği büyük sabır ve anlayıştan dolayı eşime de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

Özet.....	iii
Abstract.....	iv
Teşekkür.....	v
İçindekiler.....	vi
Şekillerin Listesi.....	ix
Tabloların Listesi.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. BİYOLOJİK MADDE-ESER ELEMENT İLİŞKİSİ	3
2.1. Biyolojik Madde-Vanadyum İlişkisi	7
2.1.1. Hayvan Doku ve Sıvılarında Vanadyum	7
2.1.2. Vanadyum Metabolizması	8
2.1.3. Vanadyum Fonksiyonları ve Gereği	9
2.1.4. Vanadyum Kaynakları	12
2.1.5. Vanadyum Zehirliliği (Toksisitesi)	14
2.1.6. Vanadyumun Metabolizması ve Fonksiyonları Konusunda Yapılan Diğer Çalışmalar	15
2.2. Biyolojik Örneklerin Analizi	17
2.2.1. Dokuların Çözünürleştirilmesi	18
2.2.2. Biyolojik ve Diğer Örneklerde Vanadyum Tayini	19
2.3. İnorganik Eser Elementlerin Zenginleştirme Teknikleri	24
2.4. Analiz Yöntemleri	35
2.4.1. Atomik Spektroskopisi	35

2.4.2. Alevdeki Atomların Spektroskopik Davranışları	36
2.4.3. Alev Spektroskopisinin Türleri	37
2.4.4. Atomik Soğurum ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri	37
2.4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	38
2.4.5.1 Atomik Soğurum Ölçümü	38
2.4.5.2. Alet	42
2.4.6. Uygulamalar	46
2.4.7. Girişimler	48
2.4.8. Analitik Teknikler	49
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	51
3.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler	51
3.3. Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanması	52
3.4. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrisinin Çıkarılması	58
3.5. Aktif Karbon ile Zenginleştirme için Optimizasyon Çalışması	61
3.5.1. Uygun Kompleksleştirici ve pH'ın Seçimi	61
3.5.2. Gerekli Aktif Karbon Miktarının Tayini	62
3.5.3. Gerekli Kompleksleştirici Miktarının Tayini	65
3.5.4. En Uygun Karıştırma Süresinin Tayini	66
3.6. Çeşitli Asit Matrislerinde V için Kalibrasyona Eğrileri	67
3.7. Zenginleştirme İşleminin Sonraki Kalibrasyon Eğrileri	68
3.8. İnterferans Çalışmaları	71
3.9. Biyolojik Örneklerle İlgili Analizler	75
3.9.1. Örneklerin Temini	75

3.9.2. Biyolojik Örneklerin Çözünürleştirilmesi	75
3.9.2.1. Bitki Örneklerinin Çözünürleştirilmesi	75
3.9.2.2. Dokuların Çözünürleştirilmesi	76
3.9.2.3. İdrar Örneğinin Çözünürleştirilmesi.....	78
3.9.3. Biyolojik Örneklerdeki V Dışı Element İçerikleri ve Zenginleştirme Oranları	78
3.9.4. Matrisin Zenginleştirme Safhasındaki Etkisinin İncelenmesi.....	79
3.9.5. 2 M HNO ₃ Hacminin Vanadyum Verimine Etkisi	81
3.10. Biyolojik Örneklerle İlgili Vanadyum Analizleri.....	81
3.10.1. Bitki Örneklerinin Vanadyum İçerikleri	82
3.10.2. Doku Örneklerinin Vanadyum İçerikleri	83
3.10.3. Biyolojik Sıvıların (İdrar) Vanadyum İçeriği.....	84
4. TARTIŞMA	85
5. SONUÇLAR	91
KAYNAKLAR.....	92
EKLER.....	102

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Atom Rezonans Hat Soğurumu	40
Şekil 2.2. Atomik Absorpsiyonda Kullanılan Başlıklar	43
Şekil 2.3. Fotoçöğaltıcı Tüp.....	46
Şekil 3.1. V ve Al için Kalibrasyon Grafiği	58
Şekil 3.2. Fe, Co, Ni, Cu, ve Ca için Kalibrasyon Grafiği.....	59
Şekil 3.3. Mn ve Cr için Kalibrasyon Grafiği.....	59
Şekil 3.4. Mg ve Zn için Kalibrasyon Grafiği.....	60
Şekil 3.5. K ve Na için Kalibrasyon Grafiği	60
Şekil 3.6. Çeşitli Ligandlar için Uygun pH' ın Seçimi	63
Şekil 3.7. En Uygun Aktif Karbon Miktarının Tesbiti	63
Şekil 3.8. En Uygun Kompleksleştirici Miktarının Tesbiti	65
Şekil 3.9. Kompleksleştirici Olarak Oksin Kullanıldığında En uygun Karıştırma süresinin Tayini	66
Şekil 3.10. Kompleksleştirici Olarak Cupferron Kullanıldığında En uygun Karıştırma süresinin Tayini	67
Şekil 3.11. Çeşitli Asit Matrislerindeki Kalibrasyon Eğrileri.....	68
Şekil 3.12. 200 ve 300 ml lik V çözeltilerinin Zenginleştirmeden Sonraki Kalibrasyon Eğrileri(2 M 2 ml HNO ₃)	69
Şekil 3.13. 200 ve 300 ml lik V çözeltilerinin Zenginleştirmeden Sonraki Kalibrasyon Eğrileri (2 M 1 ml HNO ₃)	70
Şekil 3.14. 200 ml lik V çözeltilerinin Cupferronla Zenginleştirmeden Sonraki Kalibrasyon Eğrisi (2 M 2 ml HNO ₃)	70

Şekil 3.15. 2000 ml lik V çözeltisinin Zenginleştirmeden Sonrakı Kalibrasyon Eğrisi (2 M 1 ml HNO ₃)	71
Şekil 3.16. 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Fe çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış	72
Şekil 3.17. 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Mg çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış	72
Şekil 3.18. 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Ca çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış	73
Şekil 3.19. 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Al çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış	73
Şekil 3.20. 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Cu çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış	74
Şekil 3.21. 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda SO ₄ ⁻² çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış	74
Şekil 3.22. 2 M HNO ₃ Hacminin Vanadyum Verimine Etkisi.....	82

TABLOLARIN LİSTESİ

SayfaNo

Tablo 2.1. Gerekli Bazı Elementlerin Hayvanlarda Yaklaşık Konsantrasyonları	4
Tablo 2.2. Eser Element Konsantrasyonlarında Klinik Olarak Önemli Olan Değişmelerden Seçilen Örnekler	6
Tablo 2.3. Değişik Matریkslerde Yapılan Vanadyum Analizleri.....	24
Tablo 2.4. Hava Partiküllerindeki Eser Elementler	26
Tablo 2.5. İnorganik Kaplardaki Safsızlıklar	27
Tablo 2.6. Plastik Kaplardaki Safsızlıklar	28
Tablo 2.7. İnorganik Eser Analizlerde Kullanılan Kapların Özellikleri	28
Tablo 2.8. Safılaştırılan Su ve Mineral Asitlerdeki Safsızlıklar.....	29
Tablo 2.9. Çözeltilerden Eser Elementlerin Buharlaştırılması.....	30
Tablo 2.10. Su Örneklerindeki Eser Elementlerin Kelat Ekstraksiyonu	31
Tablo 2.11. Suda Birlikte Çöktme İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi	33
Tablo 2.12. Aktif Karbon Üzerinde Eser Elementlerin Sorpsiyonu.....	34
Tablo 2.13. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması	36
Tablo 2.14. AAS de Karakteristik Konsantrasyonlar.....	47
Tablo 3.1. AAS Ölçümleri İle İlgili Parametreler	52

Tablo 3.2. Kalibrasyon Grafiği İçin Hazırlanan Standart Çözeltiler	54
Tablo 3.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	57
Tablo 3.4. Bütün Örneklerin Matriks Bileşimini Temsil Etmek için Hazırlanan Karışım Çözeltisinin Element İçeriği.....	62
Tablo 3.5. Biyolojik Örneklerin Kuru Yakılmasına İlişkin Spesifik Değerler.....	77
Tablo 3.6. V Analizi Yapılan Biyolojik Örneklerin Diğer Element İçerikleri.....	79
Tablo 3.7. Bazı Elementlerin Oksin- Aktif Karbon Zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri.....	80
Tablo 3.8. Bazı Elementlerin Cupferron – Aktif Karbon Zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri.....	80
Tablo 3.9. Matriks Bileşiminin Zenginleştirme Safhasındaki Etkisi.....	81
Tablo 3.10. Bitki Örneklerinin Kuru Madde Esasına Göre Vanadyum İçerikleri.....	83
Tablo 3.11. Hayvan Dokularının Taze Esasına Göre Vanadyum İçerikleri.....	84
Tablo 3.12. İdrar Örneğindeki V Konsantrasyonu.....	85

KISALTIMA VE SEMBOLLER

AAS:	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES:	Atomik Emisyon Spektroskopisi
APDC:	Amonyum Pirolidin Ditiyokarbamat
ATP ase:	Adenin Trifosfat Enzimi
DDTC:	Sodyum Dietil Ditiyokarbamat
EDTA:	Etilendiamin Tetra Asetik Asit
ETA:	Elektro Termal Atomlaşma
EAES:	Alev Atomik Floresans Spektrometrisi
FAES:	Alev Atomik Emisyon Spektrometrisi
FAAS:	Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
Fluor:	Fluorometri
ICP:	İndüktif Bağlantılı Plazma
MIBK:	İzobütül Metil Keton
NAA:	Nötron Aktivasyon Analizi
OES:	Optik Emisyon Spektrometrisi
PAN:	1-(2-Piridilazo)-2-naftol
XRF:	X-ışını Floresans Spektrometrisi

1. GİRİŞ

Vanadyum 1831' de İsviçre' de Sefstrom tarafından bulunmuş olup, İskandinav güzellik tanrıçası Vanadis adına ithaf edilmişti. Bu adlandırma; vanadyumun çözeltilerdeki tuzları ve kristallerinin göz alıcı renklerinden ileri gelmesindeki paralelliktendi.

Son yüzyıl boyunca vanadyumun birçok işlevi tartışılmış, araştırılmış veya fonksiyonlarının aydınlanmasına çalışılmıştı. Bunlar beslenme; diş çürümelerinin önlenmesi; enfeksiyonların (bulaşıcı hastalıkların), şeker hastalığının, damar tıkanıklığının ve anemi (kansızlık)'nin tedavisi; lipid metabolizması ve biogenik aminler; deniz Squirtlerinde solunumla ilgili renk maddeleri ve bitkiler tarafından azot bağımlılığı olarak sıralanabilir. Son olarak vanadyumun ateşli hastalıklardaki rolünün ne olduğu araştırılmaktadır.

Vanadyum Üzerine ilk sempozyum 1979' da Federal Almanya' da "Cardiac Effect of Vanadate" adıyla düzenlenmiştir. Bu sempozyumda enzimlerdeki vanadyumun kimyası ve görevi, vanadyumun organlar üzerindeki etkisi, hücrelerin çoğalması ve ayrılmasının dengelenmesindeki rolü, toksikolojisi ve beslenmede 'V' un gerekliliği konularında değişik bilim adamları tarafından bildiriler sunulmuştur.

Vanadyum memelilerde ultra eser bir elementtir. Toplam vücut sıvılarındaki miktarı günde 10-60 µg V alınmasıyla ortalama 100 µg dır. Yaş dokularındaki yaklaşık konsantrasyonları karaciğer, 13; böbrek, 5; süt ve idrar, <1; akciğer ve saç, 12-140 ppb arasındadır. Gıda maddelerinin bir kısmındaki vanadyum konsantrasyonları 1-30 ppb gibi çok düşük seviyede olduğu bilinmektedir.

Vanadyumun hayvan fizyolojisi için gerekli bir eser element olduğu kesinlikle ispatlanmıştır. Ancak organizmadaki işlevi ve etkileri konusunda çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Gıda örneklerinde, dokularda, insan serum ve idrarındaki vanadyum analizleri için Nötron Aktivasyon, Grafit Fırın AAS veya ICP-AES gibi analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak Nötron Aktivasyon analizleri rutin analitik analizler için uygun olmamasına karşılık diğerlerinin analiz sonuçlarının kontrolü gerekmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi biyolojik örneklerdeki V konsantrasyonları ppb seviyesindedir. Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle ancak ppm seviyesindeki V analizleri yapılabilmektedir. Son zamanlarda bazı araştırmacılar spektrofotometrik yöntemlerle bitki örneklerinde V analizlerini yapmışlarsa da çok sayıda girişimden dolayı tatminkar sonuçlar alınamamıştır.

Bu çalışmada daha az girişimlerin gözlemlendiği Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle biyolojik örneklerde V analizi için bir zenginleştirme basamağı geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca en uygun zenginleştirme yöntemi olarak aktif karbon üzerinde sorpsiyon tekniği seçilmiştir. Çünkü solvent ekstraksiyonuyla V en fazla 20 kez zenginleşebilirken bu yöntemle 2000 kez zenginleştirme başarılmıştır. Aktif karbon zenginleştirilmesinde biyolojik örnek parçalanıp, içerisindeki Vanadyum, V (V) basamağına yükseltildikten sonra uygun bir kelatla belli pH aralığında kompleksi oluşturulmuş, oluşan bu metal şelatı aktif karbon yüzeyinde adsorplanmıştır. Bu çalışmada V için en uygun kelat oksin ve en uygun pH'ın 3-5 aralığında olduğu görülmüştür.

2. BİYOLOJİK MADDE-ESER ELEMENT İLİŞKİSİ

Normal insan dokularında 40' dan fazla element vardır. Bunlardan organizmada metabolik bir role sahip olanlarına **gerekli** veya **lüzumlu elementler** denir. Bir element gerekli element olarak sınıflandırılmadan önce o elementi içermeyen saf diyetlerle hayvanlarda hastalıkların gözlemlendiği ve o elementi içeren saf diyetlerle görülen hastalığın giderildiği ispatlanır.

1950' li yıllara kadar 13 element gerekli element olarak sınıflandırılmıştı. Bunlar; major element olarak bilinen **Ca, P, K, Na, Cl, S, Mg** ve eser element olarak bilinen **Fe, I, Cu, Mn, Zn ve Co** elementlerini içermekteydi. 1953' de **Mo**, 1957' de **Se** ve 1959' da **Cr** gerekli element olarak bilinen elementlerin sınıfına eklendi. Son yıllarda gerekli olarak bilinen elementlerin grubuna **F, Si, V ve Ni** de eklenmiştir(1). Tablo 2.1 de beslenmede gerekli bazı elementlerin hayvanlardaki yaklaşık konsantrasyonları verilmiştir.

Major elementlerin bağıl olarak büyük konsantrasyonlarından dolayı (>100 ppm) Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve Alev Emisyon Spektroskopisiyle direk olarak ölçülebilirler. Birçok element 100 ppb' nin altındaki konsantrasyonlarda bulunduğundan onların tayini için ya ETA-AAS gibi daha duyar teknikler kullanılır veya analiz şemalarına bir zenginleştirme basamağı katılıp element değiştirilir ve AAS' de analiz edilir.

Gerekli major elementler biyolojik sıvıların osmolaritesini koruması,

Tablo 2.1: Gerekli Bazı Elementlerin Hayvanlardaki Yaklaşık Konsantrasyonları (2).

Major		Esar	
Element	g/kg	Element	mg/kg
Ca	15	Fe	20-60
P	10	Zn	10-50
K	2	Cu	1-5
Na	1.6	Mo	1-4
Cl	1.1	Se	1-2
S	1.5	I	0.3-0.6
Mg	0.4	Mn	0.2-0.5
		Co	0.02-0.1

hücre duvarlarının yapısı ve fonksiyonlarını tamamlaması, sinir impulslarının hücre membranlarına doğru iletilmesi ve kasların hareketi için katyonları şeklinde bulunmalıdır. İlave olarak Ca^{+2} ve Mg^{+2} enzim sistemlerinde de etkilidir. Vücut sıvılarındaki bu major katyonların konsantrasyonlarındaki önemli değişimler acil müdahale gerektiren şiddetli metabolik rahatsızlıklara neden olmaktadır (3).

Biyolojik örneklerdeki eser elementler 3 grupta toplanır.

1. Gerekli eser elementler: Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, Co, Mo ve V.
2. Gerekli olmayan fakat tedavi amacıyla kullanılan eser elementler: Al, Au, Bi, Ga, Li ve Pt.
3. Gerekli olmayan ve toksik eser elementler: Pb, Cd, Ag, Be, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Tl.

Eser elementlerin gerekliliği ve gerekli olmayışı tartişılmakta olan bir konudur. Bütün eser elementler hem gerekli hem de organizmada müsaade edilen konsantrasyonun üzerinde toksik olduğu bildirilmiştir(3). Fonksiyonları bilinmeyen Pb ve Cd' un gerekliliğinin kabul edilemeyeceği de belirtilmiştir(3). Gerekli eser elementler enzim-metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metalloenzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar. Zn hariç 3d veya 4d tranzisyon serisine ait bütün gerekli eser metaller en az 2 tane kararlı oksidasyon basamağına sahip olup redoks reaksiyonları verebilirler.

Tranzisyon metal iyonlarının etrafında bağlı bulunan ligandların farklı kararlı geometrik konfigürasyonları metallo proteinlerin aktifliğini etkiler.

Gerekli olmayan veya toksik eser elementler; ligandları bağlamak için gerekli iz metalleri ile beraber olabilir, metallo enzimlerin aktif yerine yakın veya molekülün başka bir yerinde etki edebilir. Böylece enzim sisteminin yapısal fonksiyonel işleyişini etkiler.

Klinik önemi olan gerekli, tedavi amacıyla kullanılan ve toksik eser elementlerin konsantrasyonlarındaki değişmelerden seçilen 2' şer örnek tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2: Eser Element Konsantrasyonlarında Klinik Olarak Önemli Olan Değişmelerden Seçilen Örnekler (3).

Elementin Tipi	Elem./Kons.	Matriks	Sağlık Kontrolü İçin Ref. aralık	Patolojik Kons.	Görülen Hastalık	
Gerekli eser element	Cu mmol/L	Serum	12-26	<10	Wilson hastalığı	
				>30	Menkes belirtisi beslenme bozuk. tümör oluşumu, siroz, enfeksiyon	
	Zn mmol/L	Serum	11-24	5-10	>1.0	Wilson hastalığı böbrek rahatsız.
					<5	Deri hastalığı, beslenme bozuk. siroz, enfeksiyon
Gerekli olmayan element	Li mmol/L	Serum	0.01	1.0-1.5	Psikiyatrik depresyonun tedavisi için optimum ara.	
				>2	Toksik	
Toksik eser element	Pb mmol/L	Kan	0.2-1.2	>1.8	Aşırı maruz kalınırsa anemi, beyin hasarı.	
				İdrar	0.05-0.4	>0.4
	Cd mmol/L	kan/idrar	5-130	>130	Aşırı maruz kalınırsa böbrek hasarı ve kemik bozukluğu.	

2.1. Biyolojik Madde-Vanadyum İlişkisi

2.1.1. Hayvan doku ve sıvılarında vanadyum

Hayvan dokularının V içerikleri hakkındaki bilgiler analitik zorluklardan dolayı eksik ve düzensizdir. Bununla beraber dokularda V' un varlığının ispatı ve çok küçük konsantrasyonlarda yaygın olarak değiştiği bilinmektedir. V büyük hayvanlarda herhangi özel bir doku veya organda mg/g düzeylerinde bulunmamaktadır. Ancak ascidian kurtlarının (solucan) kenlerinde 3 ppm ile 1900 ppm arasında değişen aşırı büyük V konsantrasyonları ve V protein hemovanadin bileşiği şeklinde bulunduğu bilinmektedir. Hemovanadin bir oksijen taşıyıcı görevi yapamaz ve V' un bu türde herhangi bir hayati fonksiyon gösterip göstermediği bilinmemektedir. *Ascidia Nigra*' nin kan hücreleri % 1.45 lik çok büyük V konsantrasyonları içerir ve *Ascidia aspersa*' nin kan hücrelerinde V(III) ve V(IV)' ün dinamik bir dengesi vardır. Bu denge bu hücrelerdeki bir yükseltgeme-indirgeme reaksiyonunda V' un rol oynadığı fikrini vermektedir. V aynı zamanda bazı deniz hayvanlarında büyük konsantrasyonlarda bulunur. Bunlardan mollusk pleurobranchas plumula da 150 ppm' in üzerinde V konsantrasyonu rapor edilmiştir.

Omurgalı dokularda 0.02 ile 0.3 ppm arasında değişen 0.1 ppm lik bir ortalama V konsantrasyonu rapor edilmiştir. Erişkin karaciğer, dalak, pankreas ve prostat için 0.02-0.03 ppm lik ortalama V konsantrasyonu bulunmuştur. Sürekli olarak daha büyük V konsantrasyonuna sahip tek organ akciğerdir. Erişkin insan akciğerinin diğer dokularınkinden daha fazla V

içerdiği yapılan diğer çalışmalarda da gözlenmiştir(4). Erişkin insan dokuları için bulunan vanadyum konsantrasyonları; beyin, 0.03 ± 0.008 ; kas, 0.01 ± 0.003 ; karaciğer, 0.04 ± 0.01 ; daşak, 0.2 ± 0.08 ; akciğer, 0.1 ± 0.02 ve lenf bezi, $0.4 \pm 0.2 \mu\text{g V/gr}$ yaş ağırlık (ppm) dir(4). İnsan diş minelerinde ise 0.1 ppm den daha düşük konsantrasyonlarda V bulunmaktadır. ABD de 19 şehri kapsayan bir kan çalışmasında kan veren erkeklerin % 90' ında toplam kanın $1 \mu\text{gV}/100$ ml den daha düşük V içerdiği ve gözlenen en büyük seviye $2 \mu\text{gV}/100$ ml kan olduğu bulunmuştur (4).

Nötron aktivasyon analizleri ile yukarıda adı geçen birçok biyolojik madde için daha düşük V konsantrasyonları gözlenmiştir(4). İki ayrı menşeli dana karaciğerinin yaş ağırlığa göre ortalama 2.4 ve 10 ppb V içerdiği ve 5 yerdan alınan temiz sığır sütünün 0.07 ile 0.11 ppb gibi çok düşük konsantrasyonlarda V içerdiği bulunmuştur. Daha sonraki çalışmalarda yaş doku ağırlığına göre karaciğer 13 ; böbrek 5 ; süt ve idrar <1 ; akciğer ve saç $12-140$ ppb V içerdikleri belirtilmiştir (5).

2.1.2. Vanadyum metabolizması

Hayvanlarda fizyolojik seviyelerde V metabolizması hakkındaki bilgiler azdır. Normal olarak insan idrarında çok küçük miktarları atılır ($0-8 \mu\text{g V/gün}$). Bu miktarlar toksik veya daha küçük seviyede ağızdan V tuzları verildiğinde fazla oranda artar. Vanadyumun vücutta absorpsiyonu zayıftır, fakat bu konuda daha çok çalışmaya gerek vardır. Bir çalışmada (4) çözünen diamonyum oksitartarovanadatın 100 mg' ındaki V' un sadece % $0.1-1.0$ ' i insan bağırsağında absorplendiği bulunmuştur. Diğer bir çalışmada ise

absorplenen Vanadyumun % 60' ı ilk 24 saatte idrarla atıldığı ve geriye kalan kısmı karaciğer ve kemikte tutulduğu gözlenmiştir(4). Kemikteki Vanadyum karaciğerdekinden daha yavaş hareket eder ve atılır. Enjeksiyonla verilen ^{48}V ' in en fazla farelerin kemik ve dişlerinde tutulduğu bulunmuştur(4). Aynı bir çalışmada ise civcivlerin kemik ve böbreklerinde en büyük V tutulması bulunmuştur (4).

Farelerde damar içine enjekte edilen ^{48}V ' in zamanla dağılımı çalışmalarında V' un V^{3+} yükseltgeme basamağına yükselme oranında ve miktarında önemli olmayan fark görülmüştür. Karaciğer, böbrek, dalak ve daşak 4 saatten sonra ^{48}V ' i biriktirir ve 96 saate kadar bu radyoaktivite- nin çoğunu tutar. Diğer önemli organlar bu kadar zamanda vanadyumun daha az miktarını tutar. Bu 96 saatlik sürede ^{48}V ' in % 46' sı idrarla ve % 9' u dışkıyla dışarı atılır. Araştırmalar ^{48}V ' in karaciğerde önemli miktarda tutulması onun hücrelerinin mitokondriyel ve çekirdek kısımlarının içine V' un kolaylıkla girebilmesinden dolayı olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu çalışmalardan ^{48}V ' in çoğunun kanın hücreyel olmayan kısımlarında muhtemelen transferrine bağlı olduğunu göstermiştir.

2.1.3. Vanadyum fonksiyonları ve gereği

Civciv ve farelerde V eksikliğinde büyüme ve üremenin bozulduğu ve lipid metabolizmasının karıştığı ispatlanmıştır (4-6)

1- **Büyüme:** V eksikliğini gösteren orijinal gözlem 10 ppb den daha az V içeren bir diyetle beslenen civcivlerde kanat ve kuyruk tüylerinin önemli oranda azalmasıdır. Daha sonra 30-35 ppb V içeren diyetle beslenen civcivlerin vücut gelişiminde bir azalma görüldüğü ve diyete 3 ppm lik V

ilavesiyle önemli bir gelişme sağlandığı ispatlanmıştır (4).

100 ppb den daha az V içeren bir diyetle 0.5 ppm V eklendiğinde farelerin büyümesinde bir artış gözlenmiştir(4). Diğer bir çalışmada konsantrasyonu belirtilmeyen diyetle sodyum ortovanadat formundaki 250 ve 500 ppb' lik Vanadyum eklenmesinde önemli bir büyüme gözlenmiştir.

2. Üreme: Birkaç doğum üzerinde 10 ppb lik V den daha az diyetle beslenen farelerin üreme performanslarında belirgin bir bozulma görülmüş ve köpek yavrularında ölüm oranı artmıştır(4). 3. nesil dişilerde zayıf olarak ve 4. nesilde belirgin olarak doğurganlık azalmıştır. V eklenen kontrol grubu hayvanlarda böyle etkiler görülmemiştir.

3. Eritrosit ve Fe Seviyesindeki Değişmeler: 100 ppb den daha az V içeren fare diyetleriyle yapılan çalışmalarda kanın taşıdığı hücrelerde, kanda ve kemik demirinde artışlar gözlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla 0.5; 2.5 ve 5.0 ppm V eklenen kontrol grubu kullanılmıştır. 30-35 ppb V içeren diyetlerle beslenen civcivlerde benzer olarak hematocritlerde (eritrosit/plazma oranı) artış olduğu rapor edilmiştir(4).

4. Lipid Metabolizmasındaki Rahatsızlıklar: Vanadyum farmakolojik seviyelerde kullanıldığında V tarafından kolesterol sentezinin durduğu insan ve hayvan dokularında canlı organizma bozulmadan (in vivo) gözlenmiştir(4-6). Bu durma plazma fosfolipid ve kolesterol seviyelerinin ve ortadamar kolesterol konsantrasyonlarının azalmasıyla sonuçlanır. Yaşlı kimselerde ve aşırı kolesterolü veya ischemic heart disease (anemiye bağlı kalp hastalığı) tedavisinde V' den dolayı böyle etki görülmemektedir(4). Daha yaşlı farelerde bu durma cansız örnekte ispatlanabilir. Ancak canlı örneği bozmadan ispatlanamaz.

Vanadyumla durmanın yeri squalene (kolesterol ana maddesi) sentezine dayanan microsomal enzim sistemidir.

V eksikliği olan civcivlerde değişen kan lipid seviyelerine ilişkin raporların değerlendirilmesi zordur. Bu amaçla 4 haftalık V eksikliği olan civcivlerde serum kolesterol seviyelerinin azaldığı rapor edilmiştir. Bu deney daha çok deneylerle tekrarlanmış ve eksik diyet verildikten 7 hafta sonra serum kolesterol seviyeleri V eklenmiş kontrol grubundan az fakat anlamlı bir şekilde daha büyüktür. Diğer bir çalışmada vanadyumu eksik civcivlerde artan serum kolesterol seviyeleri eksik diyet üzerinden 4 hafta geçtikten sonra görülmüştür. Bu sonuçlar farmakolojik seviyeler gibi düşük seviyelerdeki V' un kolesterol metabolizması üzerindeki etkisine açık olarak işaret etmekle birlikte düzensizdir.

Ayrıca araştırmalar V' u eksik civcivlerde plazma trigliserin seviyelerinin büyük oranda arttığını göstermiştir. 4 haftalık 9 adet V' u eksik civcivin plazma trigliserin seviyesi ortalama 48.7 ± 2.4 mg/100 ml olarak rapor edilmiştir. Amonyum metavanadat formunda 1 ppm ilave V verilen aynı yaştaki 9 civciv için plazma trigliserin seviyesi ortalama 25.4 ± 3.0 mg/100 ml dir. Bu ilginç buluşlar lipid metabolizmasıyla V arasındaki ilişkilerde daha çok araştırma yapılmasını gerektirmektedir.

5. Vanadyum ve Diş Çürümesi: Farede deri altına enjekte edilen radyovanadyum; kemik ve diş kemiklerinin mineralizasyon bölgesinde deriştirilmiş ve farelerin diş yapısının içerisine alındıktan sonra 90 gün azı dişlerinde tutulmuştur. Fare ve koboylarda özellikle saf diyetlere V' un eklenmesi (ve Sr) aynı zamanda kemik ve diş mineralizasyonunu arttırdığı ve çürük dişlerin sayısını azalttığı da rapor edilmiştir.

Ağız yoluyla veya parenteral (deri altı veya damar içi yoluyla) yol ile her ikisinde de V_2O_5 formunda V ilaç olarak verildiğinde cariogenic bir sıçan diyetinde çürümeye karşı büyük oranda bir koruma derecesi gözlenmiştir(4). Benzer olarak diş gelişimi süresince farelere karın zarının altına ilaç olarak V verildiğinde çürümelerin azalmasında etkili olduğu rapor edilmiştir. Çeşitli seviyelerde içme sularında vanadyumun verilmesi ya çürümeyi durdurmada yetersiz kaldığı veya diş çürümesini arttırdığını (4) gösteren diğer deneylerin yukarıdaki bulunanlarla uyumu çok zordur. Bu amaçla 5 yıllık bir süreyle 2 ppm V içeren bir içme suyu eşeklere verilmiş ve sularına V eklenmeyen kontrol grubuyla karşılaştırıldığında çürümenin oluşumunda artış gözlenmiştir. Farklı araştırmacılar tarafından gözlenen birbirine zıt sonuçların bir açıklaması yapılmamıştır (4-6).

2.1.4. Vanadyum kaynakları

İnsan yiyeceklerinin ve hayvan yemlerinin V içerikleri hakkındaki güvenilir veriler hayvan doku ve sıvılarınınkinden çok daha sınırlıdır. Nötron aktivasyon analizleri kullanılarak nohut, sığır eti, havuç ve armut için 0.1 ppb (kül ağırlığına göre) den dere otu için 140 ppb ve turp için 790 ppb ye (yaş ağırlık) kadar değişen aralıklarda V konsantrasyonları bulunmuştur. Karaciğer, balık ve etin taze ağırlığına göre 2 ile 10 ppb V içerdikleri belirtilmiştir. Kuzey Amerikada 12 farklı bölgede alınan buğday tanelerinin 34 örneğinin yarısından çoğunun 6.5 ppb den daha az V içerdikleri bulunmuş ve kaydedilen en büyük konsantrasyon 20 ppb dir. Daha büyük V konsantrasyonları (28-55 ppb) besleyici çözeltide yetişen bitki-

lerden buğday, arpa, yulaf ve bezelye çekirdeklerinde bulunmuştur. Bunlar besleyici çözeltiye vanadat eklendikçe artmıştır. Rafine edilmeyen şekerdeki vanadyumun çoğunun rafinasyon prosesinde kaybolduğu bildirilmiştir(4). Kahverengi veya esmer şekerin 0.4 µg/gr beyaz şekerin ise 0.002 µg/gr V içerdiği kaydedilmiştir.

İnsanlar tarafından normal veya ortalama günlük V alınımların hesabı hala güvenilir olarak yapılamamıştır. Bir araştırmada 1.2 mgV/gün civarında eklenen kuruma ait bir diyet (dengeli bir diyet 1-4 mg/gün V sağlamalı) rapor edilmiş ve bu çalışmada hayvansel kaynaklardan elde edilen yağları içeren diyetlerden çok V' ca daha zengin olan sebzelerden elde edilen büyük yağ asitlerindeki diyetlerle, diyetteki yağın tipinin V alımını çok etkilediği ileri sürülmüştür(4). Diğer bir çalışmada 10 tane kiesik sebze yağı denenmiş ve böyle yağlar için V' un özel bir meylinin (afinitesinin) bulunmadığı gözlenmiştir. Bu yağlardaki V konsantrasyonlarının 14 ile 139 ppb arasında değiştiği kaydedilmiştir. Bundan dolayı alışılmış batı tipi diyetlerden V alınımlarının yukarıda verilen 1-4 mgV/gün' ün çok altında olduğu ileri sürülmüştür(4).

Hayvan yemlerinin V içerikleri hakkındaki bilgiler sınırlıdır. Kırmızı yonca için 30 ppb den daha az ve 160 ppb ve delice otu için 30 ppb den daha az ile 110 ppb arasında değişen V konsantrasyonları kaydedilmiştir(4). Ot- lak(çayır) örneklerinin yarısından çoğu kuru temel üzerinden 30-70 ppb V içerirler. Yulaf taneleri için 60 ppb ve yulaf samanı için 120 ppb lik bir seviye gözlenmiştir. Soya unu için 80 ppb V ve yılan balığı unu için 2700 ppb V kaydedilmiştir. Başka bir araştırmacı çayır otu için 30 ile 110 ppb arasında değişen konsantrasyonlar bulmuştur(2).

2.1.5. Vanadyum zehirliliği (Toksitesesi)

Vanadyum bağılı olarak zehirli bir elementtir (4-5-7-8-9). Yarım asır önce 5 farklı elementin bağılı zehirliliği bulunmuştı. Bunlar 25 ppm içeren diyetli yiyeceklerde öldürücü etkisinin artan sırasıyla As, Mo, Te, V ve Se elementleriydi. 25 ppm lik diyete ait konsantrasyonlar fareler için toksiktir. 50 ppm lik V alımlarında hayvanlar ishal olur ve ölür. Cıvcıvlerde alınan V' un (vanadat olarak) toksitesesi benzerdir. Bu amaçla pratik cıvcıv yiyeceklerine eklenecek kalsiyum vanadat formundaki 30 ppm V onların artış oranını azaltmış ve 200 ppm V büyük ölümle sonuçlanmıştır (4). Aynı bir çalışmada cıvcıvlerin 20-35 ppm lik V alınmasına tahammül ettikleri ve daha çok miktarların gelişim bozukluğuna neden olduğu kaydedilmiştir(4). Daha sonra amonyum metavanadat formundaki 13 ppm lik toplam V alınması bu türlerde gelişim bozukluğuyla (depresyonuyla) sonuçlandığı görülmüştür. Amonyum metavanadat veya vanadil sülfat formunun her ikisinin de 25 ppm V içeren yiyeceklerle beslenen cıvcıvlerde gelişim bozukluğu ve ölüme neden olduğu ispatlanmıştır(4). Skandiyum, Titan ve Niyobiyum gibi ilgili elementler yiyeceklerde 200 ppm bulunduğunda bile toksik değildir.

EDTA ile vanadyumun sindirim sisteminde absorpsiyonu önlendiğinden vanadyumun toksikliği tamamen önlenebilir. Vanadat formunda 20 ppm V içeren yiyeceklerle beslenen cıvcıvlerin gelişim bozukluğu ve ölümlerinin büyük miktarda Cr verilmesiyle önlenebildiği kaydedilmiştir. Vanadyum zehirliliği aynı zamanda diyet bileşimiyle de büyük oranda etkilenir. Bu amaçla cıvcıvlerin gelişim bozukluğunu araştırmak için sodyum metavanadat formunda 20 ppb lik V' un sakkaroz-soya, sakkaroz-yılan balığı

yemeği ve mısır-soya diyetleri üzerinde mısır-yılan bahđı yemeği diyetindekinden daha çok toksik bulunmuştur. 100 ppm V yiyen farelerin tüklerinin sistin içeriğinde bir azalma görölmüştür. Bu element S içeren bileşiklerin reaksiyonunu etkiler. V aynı zamanda farelerde Co enzim A ve Co enzim Q seviyelerini de azaltır ve monoemin oksidaze aktivitesini canlandırıldığı öne sürölmüştür (4).

2.1.6. Vanadyumun metabolizması ve fonksiyonları konusunda yapılan diğer çalışmalar

1970' li yıllarda Na^+ , K^+ -ATP ase enzim sisteminin yeni ve aşırı derecede kuvvetli bir inhibitörünün vanadat iyonu olduğu bulunmuştur (5).

Naylor (7) vanadat tarafından NaK-ATP ase enziminin inhibisyonunun psikiyatrik hastalıklara neden olabileceğini ileri sürdü. Daha sonraki çalışmalarında Naylor (10) depresyon hastalıklarında kan ve serumdaki V seviyelerinin kontrol grubuna göre çok yüksek olduğunu gözlemiştir. Ancak Ali (11) yaptığı çalışmada depresyon hastalıklarında toplam kandaki V seviyesinde bir değişme olmadığını göstermiştir. Knecht (12) aşırı V_2O_5 alınmasının akciğer üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla eşekler üzerinde yaptığı çalışmada; aşırı V_2O_5 atmosferinin akciğerlerde Poli morfonökleer lükositlerin artmasına neden olduğunu bulmuştur. Djordjevic ve Wampler (13) V (V) in değişik komplekslerinin antitümör aktivitesini ve toksik etkilerini belirlemek için fareler üzerinde yaptıkları çalışmada toksik dozun birkaç mg/kg ile 169 mg/kg aralığında değiştirdiğini ve antitümör aktivitesinin toksisiteye çok bağlı olduğunu gözlediler.

Witkowska ve arkadaşları (14) aşırı V bileşiklerinin (+5 ve +4) sindirim sisteminde Ca absorpsiyonunu durdurduğunu fareler üzerinde yaptıkları çalışmada gözlemişlerdir.

Domingo ve arkadaşları (15) yüksek dozlarda değişik oranlarda NaVO_3 formundaki V' u köpek yavrularına verdiklerinde bu hayvanların gelişiminde, karaciğer, böbrek ve dalak gibi organların ağırlığında azalma gözlediler. Elfant ve Keen (16) fare ve köpek yavruları üzerinde NaVO_3 ' in toksisitesini araştırmak için yaptıkları çalışmada 75 ppm V içeren diyetlerin verilmesinde hayvanların anında öldüklerini gözlemişlerdir.

Simonof ve arkadaşları (17) depresyon durumunda serum Vanadyum seviyesinin (3.1 ± 1.4 ppm) normal gruba (0.67 ± 0.32 ppm) göre çok yüksek olduğunu saptadılar. Conri ve arkadaşları (18) mental (zihne ait) depresyon boyunca serum Vanadyum seviyelerinin hem çok arttığını hem de çok azaldığını yaptıkları çalışmada gözlediler. Boer ve arkadaşları (19) kahverengi deniz yosunlarının kimyasal savunmalarında bromperoksidad molekülüne bağlanan Vanadyumun fizyolojik rolünün olduğunu gözlediler. Chasteen ve arkadaşları (20) fareler üzerinde yaptıkları çalışmalarında Vanadyumun mide ve bağırsaklarda absorplendiğinde aynı şekilde plazmadaki transferrine bağlandığını saptamışlardır. Yapılan diğer çalışmalardan Vanadyumun nitrojenaz enziminde Mo' e alternatif rolünün olduğu açıklanmıştır(21-22). Paschoa ve arkadaşları (23) uranyum minerali gibi Vanadyumun da akciğer kanserine neden olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bourqoin ve Risk (24) midye ve istiridye gibi çift kabuklu hayvanların vanadyum kirlenmesini göstermeleri açısından yararlı bir çevre izleyicisi olarak görev yapabileceklerini ileri sürmüşlerdir.

Wilkowska ve arkadaşları (25) +5 ve +4 değerlikdeki vanadyumun farelerde Cu metabolizmasını etkilediğini ve ağızdan verildikten 4 hafta sonra serum Cu seviyeleri ile karaciğer Cu konsantrasyonlarının kontrol grubuna göre azaldığını gözlemişlerdir. Lison ve arkadaşları (26) vanadat formundaki 2.10^{-3} M'lık vanadyumun peritoneal macrophages (karın zarına ait) in fonksiyonlarını ve plasminogen aktivatörün aktivitesini etkilemediğini saptamışlardır. Edel ve Sabbioni (27) farelere IV ve V değerlikli vanadyumu ayrı ayrı vererek akciğer, karaciğer, böbrek ve kemik gibi organlarda tutulan vanadyumun miktarını belirliyerek, değişik oksidasyon basamaklarında vanadyumun alınması organlardaki tutulma oranını değiştirmedeğini gözlemişlerdir.

2.2. Biyolojik Örneklerin Analizi

Biyolojik örnekler için kullanılan örnek hazırlama teknikleri, örneğin fiziksel yapısı, analiz edilecek çözeltilerin atomlaşma sistemine giriş şekli, (örneğin alev püskürtmeyle veya plazma veya ETA hücrelerine enjeksiyonla) ve analiz boyunca var olabilecek girişimlerin yapısı ile ilgilidir. Birçok klinik laboratuvarında FAES veya FAAS ile rutin analizler yapmak için basit örnek hazırlama işlemlerinin kullanılmasına bir eğilim vardır. Bu şekildeki basit işlemler çok duyar olan ICP-OES veya alev atomik floresans spektroskopisine (FAFS) kolaylıkla uygulanabilir. Fakat ETA-AAS yöntemine uygulanamaz.

Matriks Modifikasyonu için Çözeltilerin Seyreltilmesi: Alev veya plazmada atomlaşma için hava ile püskürtmenin kullanıldığı metodlarda çözeltilerin asıl fonksiyonu örnek üzerindeki matriksin viskozite etkisinin giderilme-

sidir. Bu amaçla sulu seyreltmelelerde idrar için 1+4, plazma veya serum için 1+9 ve toplam kan için 1+49 oranları kullanılabilir. Triton-X100, butanol veya aseton gibi reaktifler daha küçük oranda seyreltmeleler gerektirir. Bağıl olarak düşük sıcaklıkta Ca absorpsiyonu üzerindeki fosfatın azaltıcı etkisini gidermek için $1a^{3+}$ veya Sr^{2+} veya EDTA' nin ilave edilmesi gerekir.

2.2.1. Dokuların çözünürleştirilmesi

Kuru ve yaş yakma: Sıcak mineral asitleri veya yüksek sıcaklıklarda uzun süre ısıtma ile biyolojik örneklerin tamamen oksidasyonu iyi bilinmektedir. Yaş yakmada kullanılan asitler en büyük saflıkta olsalar bile yüksek kör örnek değerini verebilir. Kuru küllümede ise buharlaştırmayla veya kullanılan kapların yüzeyine adsorpsiyonla metallerin kayıpları olabilir. Bununla beraber dikkatli olarak her iki yakma ile biyolojik örnekler tamamen yükseltgenebilir ve araştırılan metallerin kantitatif verimleri elde edilebilir. Delves (3) kendi laboratuvarında kanda, idrarda, diyetle ve dışkıda 10-15 elementin tayini için $HNO_3/HClO_4/H_2SO_4$ (10+6+1) karışımıyla yaş yakma veya saydam kuvars krozede $460^{\circ}C$ de kuru yakma ile yükseltgenmeyi başarıyla uyguladı. HNO_3/H_2SO_4 karışımı da biyolojik örneğin tamamını parçaladığı halde HNO_3/H_2O_2 karışımı tam oksidasyonu sağlayamamaktadır(3).

Karaciğer, kas, kalp ve beyinden $120^{\circ}C$ de Sn' in % 10-15; Mn, Se, Ce' un % 5 in üzerindeki oranlarının kaybolduğu bildirilmiştir (3). Hatta

kaslardan Sn' in önemli kayıpları 80°C de bile gözlenmiştir.

Buhar fazı ve yüksek basınç altında çözme: Biyolojik örneklerin çözünürleştirilmesi için buhar fazında ve yüksek basınç altında çözme de kullanılabilir. Buhar fazında çözmede örnek kullanılan yükseltgeyici asidin buharıyla temas etmektedir. Yüksek basınç prosesinde 110-170°C, 30- 50 bar basınç uygulanır. Bu sistemde, HNO₃ ve H₂SO₄ ile oksidasyon esnasında oluşan gaz ürünler nedeniyle basıncın 92 bar gibi yüksek değerlere çıkmasından dolayı patlama tehlikesi olabileceğini savunan araştırmacılar da vardır.

Fotooksidasyonla çözme: Alternatif bir çözme tekniği radyo frekansla düşük sıcaklıkta çözmedir. Biyolojik dokular 1 torr gibi düşük basınçta 70°C gibi beğil olarak düşük sıcaklıkta Sb, As, Cs, Co, Cr, Fe, Pb, Mn, Mo, Se, Ne ve Zn gibi elementlerin buharlaşma kayıpları olmaksızın fotooksidasyonla (Oksijen gazının uyarılmasıyla elde edilen yüksek frekanslı ışın) parçalanabilir. Ancak Hg, I, Ag, Au ve Pt tayininde önemli kayıplar vardır Bu tekniğin asıl dezavantajı 1 gr örneğin çözülmesi için yaklaşık 32 saat gibi çok uzun süre gerektirmesidir. Bu uzun süre O₃-O₂ ve CF₄-O₂ gibi çok aktif gaz karışımlarının kullanılmasıyla azaltılabilir(3).

2.2.2. Biyolojik ve diğer örneklerde vanadyum tayini

a) AAS ile yapılan çalışmalar: Cartwright ve arkadaşları(28) N₂O /C₂H₂ alevi ile V' un AAS deki değişik rezonans çizgilerini araştırmış ve 318.3 / 318.4 / 318.5 nm deki triplet için karakteristik konsantrasyonu

1 µg/ml bulmuşlardır. Cepacho ve arkadaşları(29) AAS ile V tayininde fosforik asidin varlığında sinyal artışı gözlemişlerdir. Goecke (30) 1000 ppm in üzerinde Fe varlığında AAS ile V tayininde interferans gözlemiş ve kuvvetli asitli ortamda izopropil eter kullanarak ekstraksiyon ile gidermiştir Aynı araştırmacı Al' un 200 ppm in üzerinde vanadyum sinyalini 3 kez arttırdığını belirtmiştir. Ishizaki ve Ueno (31) kan, idrar ve dokulardaki vanadyumu çözgen ekstraksiyonuyla ön deriştirerek ETA-AAS ile tayin etmiş ve İdrarda 0.26 ± 0.117 ppb vanadyum saptemişlerdir.

Barrera ve Martin (32) idrardaki vanadyumu oksin-MIBK çözgen ekstraksiyonuyla deriştirerek ETA-AAS yöntemiyle tayin etmiş ve 1.6 (0.5-11.2) ppb lik ortalama vanadyum konsantrasyonu bulmuşlardır.

Apostoli ve arkadaşları (33) ön ısıtmalı grafit tüp kullanarak, cupferron-MIBK çözgen ekstraksiyonuyla ETA-AAS ile idrarda 0.29 ± 0.17 ppb vanadyum konsantrasyonu kaydetmişlerdir. Bu çalışmada idrar örneği asitle pH' ı 2 ye ayarlandıktan sonra 8 ml idrar örneğine 100 µl H_2SO_4 ve 150 µl H_2O_2 eklenerek biyolojik örnek parçalanmıştır.

Buratti (34) ve arkadaşları cupferron-MIBK çözgen ekstraksiyonuyla idrardaki vanadyumu ETA-AAS yöntemiyle tayin ederek ortalama 0.36 ± 0.19 (0.07-0.93) ppb olarak bulmuşlardır.

Tomimaga ve Bansco (35) deniz suyundaki vanadyumu ETA-AAS ile, Buchet ve arkadaşları (36) idrardaki vanadyumu Cupferron-MIBK çözgen ekstraksiyonuyla zenginleştirerek ETA-AAS ile, Pyy ve Hakala (37) idrar ve kan serumundaki vanadyumu ETA-AAS ile tayin etmişlerdir. Sutter ve Leroy (38) ETA-AAS ile vanadyum tayininde HNO_3 ' in interferans etkisini inceleyerek HNO_3 derişimi 1.10^{-3} M' dan 1.5 M' a yükseldikçe absorbans

değerlerinin çok azaldığını gözlemişlerdir.

Batistoni ve Smichowski (39) uranyum ürünlerindeki vanadyumu kromatografi kolonuyla ayırarak Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Bu çalışmada aynı zamanda Al, Fe ve PO_4^{-3} in absorbans üzerindeki interferans etkileri incelenmiştir.

Egawa ve arkadaşları (40) vanadyum (V) i amidoxim grubu içeren büyük kelat reçineleri üzerinde absorplayarak AAS ile tayin ettiler. Alvarado ve arkadaşları (41) standart kömür ve Venezuela kömür örneklerini klasik ve mikro dalga yağ asitle yakma yöntemlerini karşılaştırarak ETA-AAS ile vanadyum tayini yaptılar. Klasik çözme için gerekli olan 11-12 saatlik zamanı mikro dalga ısıtmayı kullanarak 8-10 dk ya düşürdüler. Muzzarelli ve Rocchetti (42) deniz suyundaki vanadyumu, chitosan doğal kelatlaşma polimeri üzerinde tuzlardan ayırarak Grafit Atomik absorpsiyon Spektrometresiyle tayin ettiler. Shiller ve Boyle (43) nehir ve haliçteki çözünen vanadyumu Cobalt Prolidin ditiyokarbamatla beraber çöktürerek Grafit fırın AAS ile tayin ettiler.

Forteza ve Marck (44) petrol ve petrol türevlerindeki vanadyumu Benzohidroksamik asit-etil asetat çözgen ekstraksiyon sistemiyle zenginleştirerek Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle tayin ettiler.

Diğer bazı araştırmacılar (45, 46, 47, 48) Grafit fırın AAS de vanadyum tayini esnasında cerayan eden kimyasal reaksiyonları ve deneysel parametreleri araştırmışlardır.

b) Nötron aktivasyon yöntemiyle yapılan çalışmalar: Simonoff (49) ve arkadaşları nötron aktivasyon yöntemiyle serumda vanadyum analizi yaparak ortalama 0.67 ppb (0.26-1.3) buldular. Allen ve Stelness (50)

oksin-MIBK solvent ekstraksiyonuyla biyolojik maddelerdeki vanadyumu zenginleştirerek nötron aktivasyon yöntemiyle vanadyum analizini yaptılar.

Byrne ve Kosta (51) çözügen ekstraksiyonu ile ön deriştirmeden sonra biyolojik maddelerdeki vanadyumu nötron aktivasyon yöntemiyle tayin ettiler.

Heydorn ve arkadaşları (52) standart referans maddelerdeki, Blotcky ve arkadaşları (53) deniz biyolojik örneklerindeki, Bem ve Ryan (54) kemik örneklerindeki vanadyumu nötron aktivasyon yöntemiyle analiz yapmışlardır.

Mousty ve arkadaşları (55) idrar örneklerindeki vanadyumu ETA-AAS ve NAA yöntemiyle tayin etmişlerdir.

c) Spektrofotometrik yöntemle yapılan çalışmalar: Evans ve Caughlin (56) yiyeceklerde, Vargas ve arkadaşları (57) sulu ortamda, Abdullah ve arkadaşları (58) sulu ortamda, Yenesew ve arkadaşları (59) çelikte, Fukasawa ve arkadaşları (60-61) standart çözeltilerde, Agrewal ve John (62) çevre örneklerinde, Luterotti ve Grdinic (63) standart çözeltilerde, Gowda ve Sanke (64) çelikte, Abbasi ve arkadaşları (65) çelik, bitki ve hayvan dokularında, Kiriama ve Kuroda (66) biyolojik maddelerde, Nanewar ve Tandon (67) biyolojik örneklerdeki, Salinas ve arkadaşları (68) ham petroldeki vanadyumu değişik ligantlarla kompleksler oluşturarak spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir.

d) Diğer yöntemlerle yapılan çalışmalar: Shriadah ve Ohzeki (69) deniz suyundaki vanadyumu anyon değiştirici reçine ile zenginleştirilmeden sonra densitometri ile, Marce ve arkadaşları (70) petrol ürünlerindeki vanadyumu termometrik metodla, Deiana ve

arkadaşları (71) iyon kromatografisiyle biyolojik matrislerdeki vanadat miktarını, Hasebe ve arkadaşları (72) standart göl tortularındaki vanadyumu diferensiyel puls polarografisi ile, Willems ve arkadaşları (73) kemik dokusundaki vanadyumu MAA ve diferensiyel puls polarografisi ile tayin etmişlerdir. Matousek ve Powell (74) ETA-AAS da grafit fırındaki vanadyumun kondense faz reaksiyonlarını X-ray difraksiyonu ile incelemişler. Hirayama ve Leyden (75) beraber çöktürme ile önderiştirme ve ayırmadan sonra sudaki vanadyum (IV) ve (V) i Enerji-Dispersive X-ray floresans spektrometresiyle tayin etmişler. Dancyer ve Siegel (76) petrol artığındaki vanadyumu X-Ray floresans spektrometresiyle, Meenhout ve arkadaşları (77) insan serum albümin çözeltisindeki vanadyumu proton akımlı X-Ray emisyon spektrometresi ve nötron aktivasyon yöntemleriyle tayin etmişlerdir.

Fasset (78) ve Kingston biyolojik örneklerdeki vanadyumu termal iyonlaşmalı kütle spektrometresi ile tayin ederek şu sonuçları bulmuşlar. Turunçgil yaprağı $0.25 \pm \%2$; inek karaciğeri $0.0987 \pm \%1.6$; insan serumu $0.00263 \pm \%11.6$ ppm.

Frank ve Petersson (79) hayvan dokularındaki vanadyumu d.c. plazma AES yöntemiyle, Schramel ve Li-qiang (80) bitki örneklerindeki vanadyumu ICP-AES yöntemiyle, Mahantı ve Barnes (81) kemikteki, Sugiyama ve arkadaşları (82) doğal sulardaki, Mianzhi ve Barnes (83) serumdaki vanadyumu ditiyokarbamat ekstraksiyonuyla ön deriştirerek ICP-AES yöntemiyle, Jones ve O'Haver (84) dokulardaki vanadyumu Chelex 100 reçinesinde önderiştirmeden sonra ICP-AES yöntemiyle tayin etmişler. Martin ve Chasteen (85) Biyolojik örneklerdeki vanadyumun tayininde kullanılan yöntemleri avantaj ve dezavantajları ile karşılaştırmışlardır.

Değişik matrislerde yapılan diğer vanadyum analizleri tablo 2.3 te verilmiştir.

Tablo 2.3: Değişik Matrislerde Yapılan Vanadyum Analizleri

<u>Matris</u>	<u>Tayin Tekniği</u>	<u>Referans</u>
Göl suyu	AAS	86
Bitki örneği	AAS	86
Biyolojik doku	GFAAS	86
Deniz suyu	AAS	86
Gıdalar	ETA AAS	86
Deniz örnekleri	ETA AAS ve FAAS	86
Çevre örnekleri	AAS	86
Nehir suyu	GFAAS	86
Deniz suyu	GFAAS	86
Doku ve serum	ETA AAS	86
Doku	AAS	86
Bitki külü	AAS	86
Sarmısek	AAS	86
Hava	ETA AAS	86
Deniz suyu	GFAAS, NAA	87
Biyolojik örnek	ETA AAS	88

2.3. İnorganik Eser Elementlerin Zenginleştirme Teknikleri

İnorganik eser elementler 8 yöntemle zenginleştirilebilirler.

1. Çözeltilerden Buharlaştırma

- a. Eser Elementlerin Çözeltilerden Buharlaştırılması
- b. Matrisin Çözeltilerden Buharlaştırılması

2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
3. Selektif Çözme
 - a. Matrisin Seçici Çözülmesi
 - b. Eser Elementlerin Seçici Çözülmesi
4. Çöktürme
 - a. Matrisin Çöktürülmesi
 - b. Eser Elementlerin Çöktürülmesi
5. Elektrokimyasal Toplama ve Çözme
6. Adsorpsiyon, İyon Değişimi ve Sıvı Kromatografisi
7. Flotasyon
8. Dondurma ve Erime noktasına göre ayırma.

Eser analizlerde bilhassa zenginleştirme teknikleri kullanılmakta ise karşılaşılan bir çok problem arasında en önemlisi kirlenmeler ve kayıplardır. Kesin ve doğru analitik sonuçlar elde etmek için bunların kontrolü gereklidir (69-90).

Kirlenme ve kayıplar 3 bölümde incelenebilir.

1. Havadan (Atmosferden) gelen kirlenmeler:

Havadan gelen kirlenmeler kaynağı olarak Toprak tozları, deniz tuzları, volkanik küller, çiçek tozları, bakteri, uçucu kül, petrol dumanı, H_2SO_4 dumanı, çimento tozları ve diğer endüstri veya doğal kaynaklar sayılabilir.

Tablo 2.4 de çeşitli bölgelerin atmosferlerindeki eser elementlerin miktarları verilmiştir. Hava kirlenmesini minimuma indirmek için temiz odalar ve çeşitli kapalı sistemler kullanılmalıdır.

Tablo 2.4: Hava Partiküllerindeki Eser Elementler(90)

Konsantrasyon ng/m ³ hava	Doğu Şikago Enüstriyel B.	Nil Kırsal	U.S.A. Şehir Ort.	Osaka Şehir	Güney Kutbu
10 ⁴ -10 ⁵	Fe, S	S	-	-	-
10 ² -10 ⁴	Al,Ca,Cu,K,Mg, Zn	Al,Ca,Fe	Fe	Al,Ca, Cl,Fe	-
10 ² -10 ³	Cr,Mn,Na,Ti	Cu,K,Mg, Na,Ti,Zn	Mn,Pb Zn	Mn,V	-
10-10 ²	As,Br,Ce,Sb,V	Br,Mn	As,Cr,Cu Ni,Sn,Ti V	As,Ba Br,Cd Cr,Ni, Sb,Ti	-
1-10	Ag,Co,Ga,Hg,La, Sc, Se, Th, W	As,Cr,Hg La,Sb,Sc, Se, V	Cd,Sb	Ag,Ce Co,Cs Hg,La	Mg,Na

2. Kirlenme ve kayıpların 2. kaynağı olarak kullanılan kaplar gelir. Kullanılacak kap seçiminde kimyasal bileşim, kimyasal mukavemet, termal kararlılık, geçirgenlik, adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları ve fiyat gözönünde bulundurulmalıdır.

Tablo 2.5 de inorganik kap örneklerindeki safsızlıklar verilmiştir. Lakoma ve arkadaşları kan örneklerini toplamada genellikle kullanılan enjektörlerin analizlerini yapmış ve 160 ile 940 ppm arasında değişen

vanadyum konsantrasyonlarını bulmuştur (91). Tablo 2.6 de elastik kap örneklerindeki safsızlıklar verilmiştir. Tablo 2.7 de inorganik eser analizlerde genellikle kullanılan kapların maksimum dayanma sıcaklıkları ve kimyasal maddelere karşı dayanma güçleri verilmiştir.

Tablo 2.5: İnorganik Kaplardaki Safsızlıklar(90)

Konsantrasyon (ppm)	Pyrex	Vycor	Saf Silica	Platin	Glassy Carbon
10^2-10^3	Ca,Cl	As,Fe,Ti, Fe,Mg,Zr	-	-	-
$10-10^2$	F,Ga	Ca,Cl Hf,Li	Ca,Fe Mn,Zn	Au Pd	Ca,Si,Sn,Ti
		Hf,K,Zn Mn,Ni,S, Sr,Ti,V			
1-10	As,Ba,Bi	Ag,Cu	Ag,Al,Cl	Ag,Cu	Al,Fe
	Cr,Cu,P	F,Ga,Li	F,Ga,Hf,	Fe,Rh	V
	Pb,Sb,Se	Mn,Ni,S	K,Li,Na,	Ti	
	Y,Zn	Sb,Sn	Ni,Ti,Zr		

Tablo 2.6: Plastik Kaplardaki Safsızlıklar(90)

Konsantrasyon (ppm)	Poliytilen (Yüksek basınç prosesi)	Poliytilen (Düşük basınç prosesi)	Teflon
10^{-2}	Ca	Al,Na	Na
1-10	Al,Fe,Na,Si	Co,Cr,Zn	-
10^{-1} -1	Cr,Mg,Pb,Sr	-	-
10^{-2} - 10^{-1}	Ag,B,Ba,Zn	-	Cu,Fe
10^{-3} - 10^{-2}	Co,Cu	-	Co,Zn

Tablo 2.7: İnorganik Eser Analizlerde Kullanılan Kapların Özellikleri(90)

Materyal	Maksimum Sıcaklık (°C)	Zayıf Kimyasal Dayanıklığı
Purex	600	Hf,der.H ₃ PO ₄ ,NaOH çöz.
Vycor	900	Hf,der.H ₃ PO ₄ ,NaOH çöz.
Saf Silisyum	1100	Hf, " " , " "
Platin	1500	Kral suyu
Glassy Carbon	600	Yok
Poliytilen	80 (Yük.bas. Pros.) Org. çöz.,der. HNO ₃ 110 (düş. bas. pros.) der. H ₂ SO ₄	
Polipropilen	130	org.çözücüler, der.HNO ₃ der.H ₃ PO ₄ , NaOH çöz.
Teflon	250	Yok.

Bütün bunlar dikkate alınarak kullanılacak kapların seçiminden sonra kapların uygun temizleme reaktifleri ile yıkanması gerekir.

3. Kirlenme ve kayıpların 3. kaynağı kullanılan reaktiflerden gelen kirliliklerdir. Düşük sıcaklıkta distilasyonla saflaştırılan su ve mineral asit örneklerindeki safsızlıklar tablo 2.8 de verilmiştir. Eser analizlerde kullanılacak reaktiflerin çok saf olması gerekir.

Tablo 2.8: Saflaştırılan Su ve Mineral Asitlerindeki Safsızlıklar(ppb)^{90,92}

Safsızlık	Su	HCl	HNO ₃	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HF
Pb	3,10 ⁻³	0,07	0,02	0,2	0,6	0,05
Ba	0,01	0,04	0,01	0,1	0,3	0,1
Sn	0,02	0,05	0,01	0,3	0,2	0,05
Cd	0,005	0,02	0,01	0,05	0,3	0,03
Ag	0,002	0,03	0,1	0,1	0,3	0,05
Se	-	-	0,09	-	-	-
Zn	0,04	0,2	0,04	0,1	0,5	0,2
Cu	0,01	0,1	0,04	0,1	0,2	0,2
Fe	0,05	3	0,3	2	7	0,6
Cr	0,02	0,3	0,05	9	0,2	5
Ca	0,08	0,06	0,2	0,2	2	5
K	0,09	0,5	0,2	0,6	4	1
Mg	0,09	0,1	0,1	0,2	2	2
Na	0,06	1	1	2	9	2

Çözeltilerden Buharlaştırma: Analiz edilecek çözeltinin fiziko-kimyasal özelliklerinden yararlanır. Çözeltideki uçucu bileşenler; destilasyon, buharlaştırma, gaz faza alma veya süblimasyon işlemleri ile ayrılabilir.

Eser elementlerin çözeltilerden buharlaştırılmasına ilişkin örnekler Tablo 2.9'de görülmektedir.

Tablo 2.9: Çözeltilerden Eser Elementlerin Buharlaştırılması(90)

Matriks	Eser Element	Buharlaştırma formu	Ortam	Tayin Tekniği
Doğal su	Hg	Hg	$\text{SnCl}_2, \text{NaBH}_4$	AAS
Deniz ve Kirlı sular	As, Sb	$\text{AsH}_3, \text{SbH}_3$	HCl+Zn	OES
Doğal sular	As, Bi, Ge, Sb	hidritleri	Asidik çözelti+ NaBH_4	ICP-OES
Okyanus tortuları	Se	SeBr_4	der. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Br} + \text{KIO}_3$	Fot.

Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu: Bu yöntemde birbirleriyle karışmayan 2 sıvı esastır. Büyük hacimdeki bir çözeltide bulunan element daha küçük bir hacimdeki bir çözücüye ekstrakte edilerek konsantrasyonu artırılır. Bu amaçla ekstraksiyonun daha iyi olması için zenginleştirilecek element uygun bir kelatla kompleksi oluşturulur ve organik çözücüye alınır.

Organik çözücü direkt olarak alevde aspire edildiğinde bu şartlar altında metal kelatının organik çözeltisi sulu çözeltiden daha çabuk yandığından metal alevde daha kolay atomik basamağa indirgenir (93). Girişim yapan elementler de maskelenerek çok iyi sonuçlar alınabilir. Bu yöntemle ait örnekler Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10: Su Örneklerindeki Eser Elementlerin Kelat Ekstraksiyonu

Kelat	Org.Çözücü	Eser Element	Tayin Tekniği	Ref.
Oxine	Kloroform	Mn	AAS	90
Ditizon	Kloroform	Ag,Cd,Co,Cu	AAS	90
	Nitrobenzen	Ni,Pb,Zn	AAS	90
APDC	MIBK, Diizo	Ag,Cd,Co,Cr	AAS	90
	Bütül Keton, CCl ₄	Cu,Fe,Mn,Mo Ni,Pb,V,Zn		
PAN	MIBK	Co,Cu,Fe,Ni,Zn	AAS	90
Cupferron	Etil Asetat	V	AAS, Spekt.	94
Oksin	CCl ₄	V	AAS, Spekt.	94
Cupferron	MIBK	V	AAS, Spekt.	95
Asetilaseton	Kloroform	V	AAS, Spekt.	95

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu aynı zamanda farklı oksidasyon basamağındaki eser elementlerin tayininde de kullanılır. Örneğin Cr(VI) APDC -MIBK ile seçici olarak ekstrakte edilir, Cr(III) çözeltide kalır. Se(IV) DDTC ile CCl_4 ün içerisinde ekstrakte edilir, Se (VI) çözeltide kalır(90).

Çöktürme: Ayırma yöntemlerinin en eskilerinden birisi olan bu yöntem inorganik eser analizlerde zenginleştirme tekniği olarak bugün bile çok faydalıdır. Matriks elementlerinin çöktürülmesi ve eser elementlerin çöktürülmesi diye ikiye ayrılır. Jackwerth(96) saf Pb örneğindeki Pb matriksini $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$ ve $PbSO_4$ halinde çöktürerek eser elementleri zenginleştirmiş ve tayin etmiştir. Burba ve Willmer(97) doğal sulardaki Al, Mo, Ti, U ve V elementlerini selüloz kaplanmış Fe (III) ve In (III) hidroksitleri üzerinde zenginleştirerek AAS ve ICP-AAS yöntemleriyle tayin etmişlerdir. Eser elementlerin Taşıyıcı çöktürme ile zenginleştirilmesine ilişkin diğer örnekler Tablo 2.11 de gösterilmiştir.

Aktif Karbon ile Zenginleştirme: Aktif karbonla ağır metallerin uzekleştirilmesi 1970' li yıllarda gündeme gelmiştir. Aktif karbonda adsorplama mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Piperaki ve arkadaşları (98) aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmiştir. Ayrıca aromatik halkalı şelatlerde halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbon yüzeyindeki pi orbitallerinin sarmılarak (overlapping) etkileşmeleri şeklinde açıklanmıştır(99). Tipik olarak yaklaşık 200 ml örnek çözeltisinden çeşitli eser elementler 50 mg civarında aktif karbon üzerinde bir kelat reaktifinin varlığında kantitatif olarak toplanır. Daha sonra eser element nitrik asitle veya ısıtma ile (Hg

ıçın) desorplanır. Uygun kelat reaktifinin seçilmesiyle çok saf metal ve bileşiklerdeki mg/g in altında veya ng/g seviyesindeki safsızlıkların zenginleştirilmesinde bu teknikle % 95 lik geri kazanma oranı ve 10^3-10^4 luk zenginleştirme faktörü başarılıdır. Aktif karbon kullanılmadan önce 12 M HCl ve onu takiben de kral suyuyla (1/3 HNO₃/HCl) yıkanması Al, Fe, K, Ti ve Zn gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkilidir.

Bernot ve arkadaşları (100) saf Mn ve Mn bileşiklerindeki eser Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Ti ve Zn elementlerini aktif karbon üzerinde Potasyum Keentat kelatıyla zenginleştirerek AAS ile tayin etmişlerdir.

Wanderborght ve Grieken(101) aktif karbon üzerinde 6-hidroksikincininle sudaki Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ve Cd elementlerini zenginleştirerek tayin etmişlerdir. Aktif karbon ile zenginleştirmeye ilişkin örnekler Tablo 2.12 de verilmiştir.

Tablo 2.11: Suda Birlikte Çökme ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Taşıyıcı Çöktürücü	Zenginleştirilen Eser Elementler	Tayin Tekniği	Ref.
Fe(OH) ₃	As,Cd,Co,Cr,Cu,Ni, Pb,Se,V,Zn	Fot.AAS, OES,XRF	90
Fe(OH) ₃ +Ti(OH) ₄	V	AAS	90
Fe(OH) ₃	Mn, Ni, Cu, Zn, Pb	XRF	102
Fe(OH) ₃	V	NAA	103
Al(OH) ₃	Zr	Fluorometri	90
Mg(OH) ₂	Fe,Mn	AAS	90
CaF ₂	U	Fluorometri	90
PAN	Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, Mn, Ni, Zn	XRF	104

Tablo 2.12: Aktif Karbon Üzerinde Eser Elementlerin Sorpsiyonu

<u>Matriks</u>	<u>Eser Element</u>	<u>Kelat</u>	<u>Tayin Tekniği</u>	<u>Ref.</u>
Ga, Al	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	Ditiyofosforik asit -o,o-dietilester	AAS	105
Su	Ag,Bi,Cd,Cu In,Mg,Mn,Pb,Hg	-	AAS	106
Su	20 element		AAS	90
Alkali ve Toprak Alkali Tuzları	Ag,Bi,Cd,Co,Cu, Fe,In,Ni,Pb,Tl,Zn	DDTC	AAS	107
Mg	Ag,Cd,Co,CU,Ni,Pb,Zn	Ditizon	AAS	106
Deniz Suyu	U	L-askorbik asit	NAA	108
İçme Suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	AAS	108
Kayıt	Zn, Co, Ni, Cu, Fe, Pb, Cd, Bi	APDC + Cupferro	AAS	109
Su	Mg	OH ⁻	Spekt.	110
Kirli Su	Organik Bileşikler	-	-	111
Su	Pt, Pd, Au	-	AAS	112
İçme Suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	FAAS	113

2.4. Analiz Yöntemleri

2.4.1. Atomik spektroskopisi

Atomik spektroskopisi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının soğurum ve yayılımı ilkesine dayanır.

Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlarına ayrışmasıyla elde edilir. Bir işlemle bileşiği oluşturan moleküller bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür.

Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarında ve genişliği bir kaç Å° dur. Bu dalga boylarından herbirine, atomun hattı denir.

Gaz içerisinde molekül ve kompleksiyonlarının bulunmediği ortamda titreşim ve dönme hareketleri bulunmadığından dolayı band spektrumu gözlenmez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Tablo 2.13 atomik yayılım ve Atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir. Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kedar element tayin edebilir. Genellikle duyarlılıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez bir kaç dakikada tamamlanabilir.

Tablo 2.13: Atomik Spektrel Metotların Sınıflandırılması(114)

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radasyon Kaynağı	Numunenin Yerilişi
Ark Spektroskopisi	Elektrik arki	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur
Spark Spektroskopisi	Elektrik sparkı	Sparktaki örnek	Örnek elektroda konur
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Atomik Floresans	Alev	Bozunma lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
X-ışınları Floresans	Gerekmez	X-ışınları Tüpü	Örnek X-ışınlarına tutulur.
Soğurma Yöntemleri			
Alev Soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür
Alevsiz Soğurma	Isıtılmış Yüzey	Oyuk katot lambası	Örnek ısıtılmış yüzeye konur.
X-ışınları Soğurma	Gerekmez	X-ışınları Tüpü	Örnek kaynak ışımına tutulur.

2.4.2. Alevdeki atomların spektroskopik davranışları

Inorganik tuzların sulu çözeltisi aleve püskürtüldüğünde metalik bileşenin önemli bir kısmı tek atomlu gaza dönüşür. Böylece alev içerisinde gaz çözeltisi veya büyük oranda mono atomik partikül içeren plazma elde edilir.

2.4.3. Alev spektroskopisinin türleri

Alevin sıcaklığı, tek atomlu taneciklerin küçük bir oranın daha üst elektronik seviyelere (enerji seviyelerine) uyarılması açısından önemlidir.

Uyarılan taneciklerin daha büyük enerji seviyelerinden temel seviyeye dönmesi, atomik yayınım özellikleri ve o da alev spektroskopisi temelini oluşturur. Burada hatların dalgeboyu nitel analiz, hatların şiddeti ise nicel analizin temelini oluşturur. Alevde, uyarılmamış atomların oranı daha fazla ise, Atomik soğurum analizi uygulanır. Alev yayınımında olduğu gibi, soğurum hatlarının dalge boyu örneğin nitel bileşimini aydınlatır. Çözelti spektrofotometrisindeki gibi genellikle bir hattın soğurumu, soğurum yapan türün derişimi ile orantılıdır.

2.4.4. Atomik soğurum ve atomik yayınım hat genişlikleri

Bir atomik soğurum veya atomik yayınım doruğunun normal hat genişliği 10^{-5} nm civarındadır. Bununla beraber 0.002 ile 0.005 nm arasında gözlenen genişliklere neden olan 2 etki vardır. **Dopler Genişlemesi**, soğurum veya yayınım yapan taneciklerin alıcıya göre hızlı hareketlerinden doğur. Alıcıdan uzaklaşan bu atomların hattı oldukça genişler ve bu genişleme Doppler etkisi olarak bilinir. Biraz daha uzun dalge boyları soğurulur veya yayımlanır. Alıcıya doğru hareket eden atomlarda tersi olur. Yani kısa dalge boylarına kaymalar söz konusudur. **Basınç Genişlemesi** olarak bilinen ikincisi, atomlar arasındaki çarpışmalar dolayısıyla gözlenen genişlemedir. Atomların çarpışmaları üst enerji

seviyelerindeki küçük değişmelere ve bununla ilgili olarak dorukların genişlemesine neden olur. Bu etkilerin her ikisinde, sıcaklığın yükselmesiyle artar. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla genişleme gözlenir.

2.4.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisi

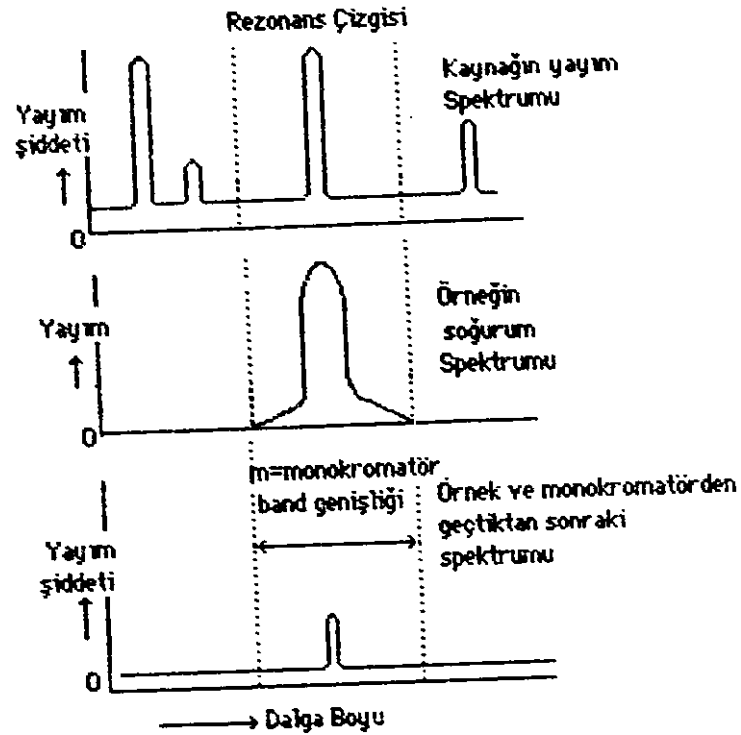
Atom buharı, tamamen karakteristik elektronik geçişlere karşılık gelen enerjili ışını soğurur. En çok kullanılan soğurum hattı, uyarılmış bir seviyeden diğerine geçişten ziyade temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişi içeren rezonans hattıdır. Uyarılmış atomların sayısı az olduğundan, uyarılmış seviyeden geçişler oldukça zayıftır ve gözlenmezler. Sonuç olarak alevli atomik soğurum spektrumu rezonans hatlardan oluşur. Bu hatlar temel düzeyden, üst düzeye geçişin neticesinden elde edilirler. Rezonans soğurum hattının dalga boyu aynı geçişe karşı gelen yayınım hattı ile aynı dalga boyundadır.

2.4.5.1. Atomik soğurum ölçümü

Atomik soğurum hatları çok dar olduğundan ve geçişler her element için tek olduğundan dolayı, buna dayalı analitik yöntemler teorik olarak çok spesifiktir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması çözelti soğurumunda restlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olur. Beer yasasının sadece monokromatik ışınım için geçerli olduğundan, soğurum doruğunun kaynağına göre daha dar olması halinde, soğurum ile derişimin doğrusal olması beklenir. Ticari hiç bir monokromatör atomik soğurum hattı kadar

(0.002-0.005 nm) dar ışını ayıramaz. Bundan dolayı, sürekli spektrumlu ışık kaynağı, atomik soğurum için kullanıldığında sadece ışının küçük bir kısmı soğurulur ve bağıli soğurum oldukça küçük olur. Bu da Beer yasasından sapmaya ve ilaveten duyarlığın oldukça azalmasına neden olur. Bu problem soğurum için kullanılan aynı dalga boyunda yayınım yapan ışın kaynağı kullanarak giderilir. Örnek olarak Na'un soğurum hattı 589.6 nm dedir ve bu elementin analizi için kaynak olarak, Na buhar lambası kullanılır. Burada gaz halindeki Na atomları elektriksel boşalım ile uyarılır. Daha sonra uyarılan atomların düşük enerji seviyelerine dönmeleri ile karakteristik ışın yayarlar. Yayılan hat rezonans soğurum hattı ile aynı dalga boyuna sahiptir. Bununla beraber kaynağın uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır. (Doppler genişlemesinin minimuma düşürülmesi için alevde, daha düşük sıcaklıkta çalışmalıdır). Yayınım hattı, soğurum hattı genişliğinden önemli derecede dar olacaktır. Bundan dolayı gerekli olan monokromatör, sadece soğurum ölçümü için gerekli hattı yayınım hatlarından ayırmada kullanılacaktır (Bak Şekil 2.1).

Analizde kullanılan ışın, soğurulacak dalga boyunda ve soğurum doruğunda ölçüm yapmaya uygun olmalıdır. Bu durumda, duyarlık artar ve Beer yasasına daha çok uyum sağlar. Analiz edilen her bir element için kendisine ait kaynak lamba kullanılır. Bu güçlüğü gidermek için çok büyük ayırma gücüne sahip monokromatör ile sürekli kaynak kullanarak veya başka bir seçenek, yüksek sıcaklıktaki alev içerisine tayin edilen elementin bir bileşenini göndererek hat kaynağı elde etme denemeleri yapılmıştır. Bu seçeneklerin hiçbiri herbir element için özel lamba kullanılması kadar tatmin edici sonuç vermemiştir.



Şekil 2.1: Atom Rezonans Hat Soğurumu

Işık kaynakları: Atomik soğurum ölçümü için en yaygın kaynak, dyuk katot lambasıdır. Dyuk katot lambası tungsten anot ve silindirik katoddan oluşur. Silindir, spektrumu istenen metal veya alaşımından yapılır.

Elektrodlar 1-2 mm Hg basıncında He, Ne veya Ar ile doldurulmuş cam tüp içerisine yerleştirilir. Elektrotlar arasına potansiyel uygulandığı zaman gaz iyonlaşır ve iyonlar elektroda doğru hareket ederek ekim-geçmesi sağlar.

Eğer potansiyel yeteri kadar büyükse katot yüzeyinde metal atomlarının bazıları yeterli kinetik enerjiye olduklarından yerlerinden sökülerek uymırlar ve atom buharı oluşur. Bu yetime **Sputering** denilir.

Atomik buhar fazında, metal atomlarının bir kısmı uyarılmış durumdadır. Bundan dolayı o atomlara ait karakteristik ışımaya yayılır.

Bazı metal atomları katodun dış yüzeyine veya cam tüpün çeperlerine difüzyonla taşınır ve tekrar katılaşır. Çeşitli elementler için oyuk katod lambaları ticari olarak satılmaktadır. Bir kısmı birkaç element karışımının oluşturduğu katodlara sahiptir. Bu çeşit lambalar, içerdikleri tüm atomların spektral hatlarını yayımlar. Güçer(115) Fe, Cu, Co, Mn, Cr, ve Ni aittir. Oyuk katod lambasının spektral interferens gösterdiğini belirtmiştir. Tipik atomik soğurum ölçümünde alev tarafından yayılan ışımaya girişimlerinin giderilmesi gerekir. Spektral girişim denilen bu olayı, alev ile alıcı arasına monokromatör yerleştirilmesiyle önlenir. Bu işlem analiz için seçilen dalga boyuna karşılık gelen ışımaya, diğerlerinden ayırır. Alev, ortamda bulunan atomların uyarılması sonucu yayılan ışımaya da içereceğinden, bunların kaynaktan gelen ışıklardan ayırt edilmesi gerekir. Bu işlem, kaynağın şiddetinin sabit frekansda module edilmesiyle sağlanır. Bu işleme **Modülasyon** denir. Modülasyon işleminde, alıcı 2 tip sinyal alır. Birisi kaynaktan kesikli gelen ,diğeri alevden sürekli gelen sinyaldir. Bu sinyaller daha sonra elektrik enerjisine dönüştürülür ve bağlı olarak basit elektronik sistemde sadece aç sinyali amplifiye edilir ve alevden gelen sürekli aç sinyali çıkartılarak net ışık sinyali elde edilir.

Basit ve güvenilir modülasyon, ışık kaynağı ile alev arasına dairesel disk yerleştirilerek sağlanır. Diskin dörtte bir kısmı kesiktir ve diğer dörtte bir kısmı siyah boyalıdır.

Disk sabit hızda ışığın frekansıyla uyumlu olarak döner ve kesikli bir ışın üretir. Alıcıya eşit aralıkla kaynaktan ve alevden yayımlanan ışınlar düşer. Bunların farkı elektronik olarak alınır.

Diğer bir seçenek de, ışık kaynağını besleyen güç kaynağının sadece acı sinyali verecek şekilde tasarlanmasıdır.

2.4.5.2. Alet

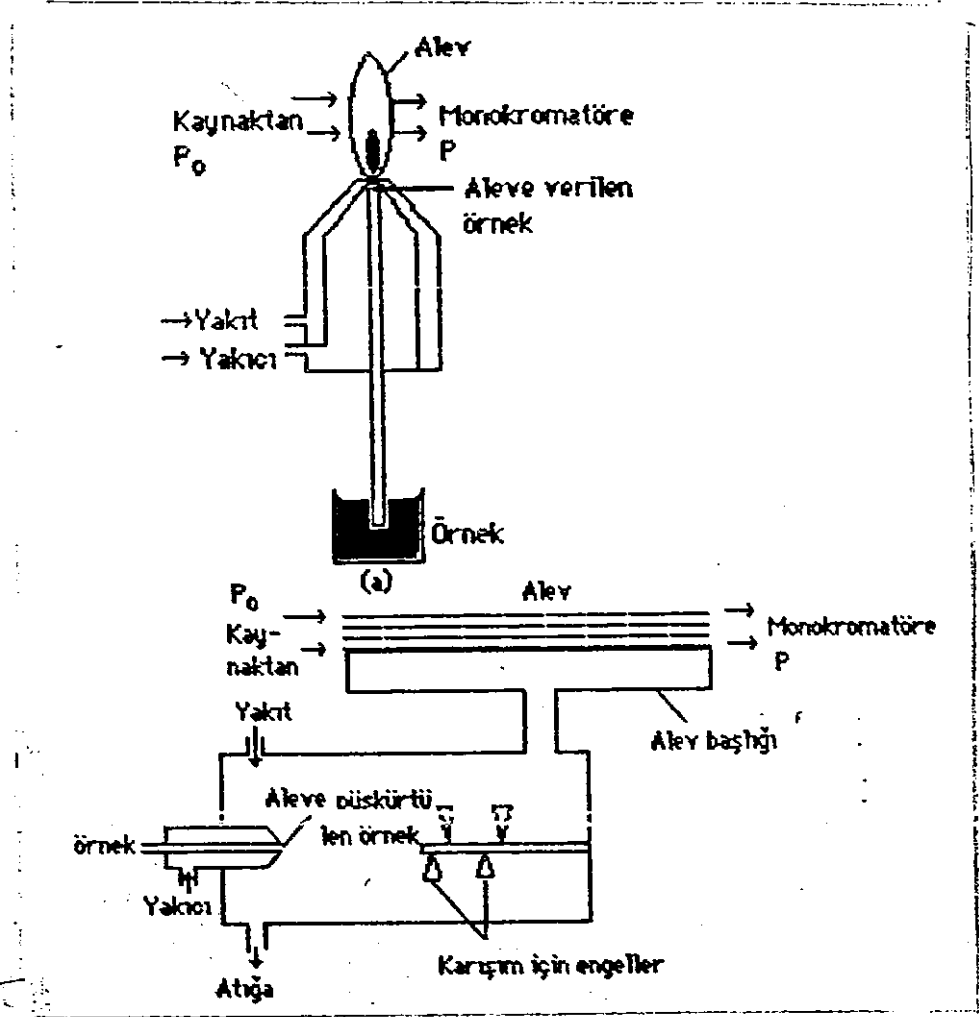
Atomik soğurum ölçümleri için gerekli olan alet, çözelti soğurumunu ölçen spektrofotometre ile aynı temel kısımlara sahiptir. Bu kısımlar ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı (Burada alev veya sıcak atom), alıcı ve amplifiye ve göstergedir.

Atomik ve çözelti soğurum aletleri arasındaki önemli farklılıklar ışık kaynağı ve örnek ortamıdır. Bu bölümlerin özellikleri aşağıda incelenmektedir. Hem tek hem de çift yönlü ışın cihazları atomik soğurum ölçümleri için tasarlanmıştır. İkincisi daha uygun kullanılır.

Alev Başı: AAS da 2 tür alev başı kullanılır. Toplam tüketimli sistemde, gazlar ayrı ayrı borulardan taşınır, yanıcı ve yakıcı gazlar alevin tam etrafında analizi yapılacak çözeltiyle karışır. Emilen çözeltinin tamamı aleva ulaşır, ikinci tür olan ön karıştırmalı sistemde ise örnek yakıcı gaz yardımıyla ön karışma odasına püskürtülür. Burada analiz çözeltisi ince sis halinde yakıcı ve yanıcı gazlarla karışarak alev başının, ağız kısmına gönderilir. Örneğin daha iri tanecikleri karıştırmaya odasının altında toplanır ve dışarıya atılır. Her iki tür atomlaştırıcı şekil 2.2 de görülmektedir.

Alev İçin Kullanılan Yanıcı Gazlar : Doğal gaz, propan, bütan, hidrojen ve asetilendir. Sonuncu çok yaygın olarak kullanılır. Yaygın kullanılan yakıcı gazlar; hava, oksijenle zenginleştirilmiş hava, oksijen ve azot oksidürdür. Kolaylıkla atomlaşan Cu, Pb, Zn ve Cd gibi elementler için düşük sıcaklık alevleri (örneğin, doğal gaz-hava) kullanılır. Diğer taraftan

toprak alkali gibi kolay ayrılmayan oksitler için daha büyük sıcaklık gerektiğinden; asetilen-hava karışımı çok duyarlı sonuçlar verir. Bi, Al, nadir toprak elementleri ve belirli diğer elementler genellikle kararlı



Şekil 2.2: Atomik Soğurumda Kullanılan Başlıklar
a) Toplam Tüketim, b) Premix Başlık

oksit yapılarıdır. Bundan dolayı yeterli atom oluşturabilmek için yüksek sıcaklıktaki oksijen-asetilen veya nitroz oksit-asetilen alevleri tercih edilir.

Alevsiz Atomlaştırıcılar : Son zamanlarda, bir kaç alevsiz atomlaştırıcı geliştirilmiştir. Bunlar bilhassa çeşitli elementlerin küçük miktarlarının nicel analizleri için faydalıdır. Alevsiz atomlaştırıcıda, bir kaç mikro litrelik örnek buharlaştırılır ve elektrikle ısıtılan karbon, tantalum veya diğer malzemedan yapılan atomlaştırıcı yüzeyi üzerinde düşük sıcaklıkta küll edilir. Bu tür atomlaştırıcılar oyuk tüp, şerit çubuk, kayak veya tekne şeklinde olabilir. Küllemeden sonra daha yüksek sıcaklık uygulanır. Böylece sıcaklık çok kısa sürede 2000°-3000°C ye ulaşır ve örneğin atomlaşması sağlanır.

Atomların soğurma işlemleri, kaynaktan çıkan ışının ısıtılan atomlaştırıcının hemen üstündeki bölgeden geçerek spektrofotometreye ulaşmasıyla gözlenir.

Soğurma yapılan dalga boyunda soğurma, bir kaç an sonra maksimum yükseklikte gözlenir ve daha sonra sifıra düşer. Bu atomlaşma ve sonra ortamdən uzaklaşma işlemlerine karşıttır. Analizlerde genellikle yükseklik ölçümü esas alınır. Bazen alan ölçümleri daha iyi sonuç verir.

Alevsiz atomlaştırıcılar, genellikle küçük hacimdeki örnekler için büyük duyarlık gösterirler. Örnek hacmi 0.5 ve 10 ml arasındadır. Bu şartlar altında, analiz maddesinin 10^{-10} ile 10^{-3} gr arasındaki mutlak miktarları analiz edilebilir.

Genellikle alevsiz yöntemlerin bağıl kesinliği % 5 ile % 10 arasındadır. Bu değer alevli yöntem için % 1 ile % 2 civarındadır.

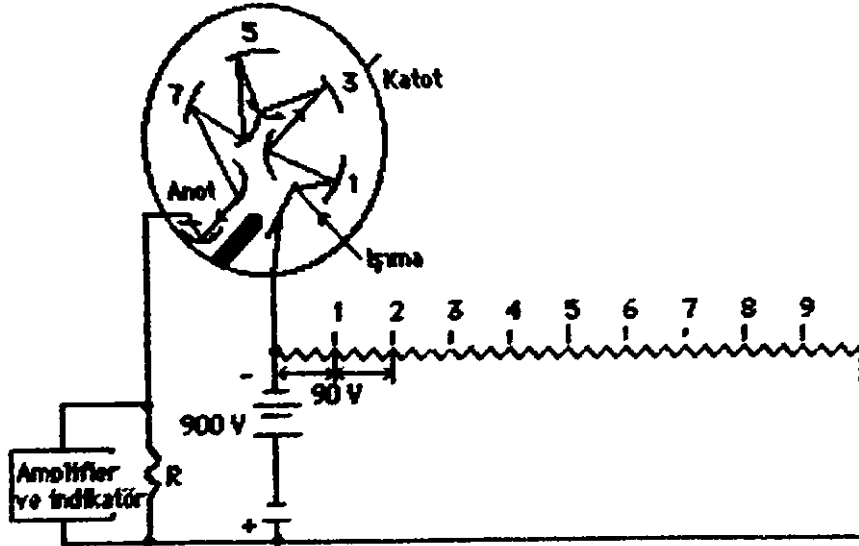
Monokromatör ve Filtreler : Atomik soğurma aleti, ölçüm için seçilen hattın girişim yapan veya analiz duyarlığını düşürebilen diğer hattan ayırabilecek yeterlikte olmalıdır. Görünür bölgede geniş aralık-

larla yer alan sadece birkaç rezonans hattına sahip olan alkali metallerin bir kısmı için cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilen, üst üste yerleştirilmiş filtrelere sahip cihaz ticari olarak bulunmaktadır. Bu tür alet her element için aynı bir filtre (ve ışık kaynağı) kullanılır. 22 element için tatmin edici sonuçlar elde edildiği iddia edilmektedir. Bununla beraber birçok cihazda iyi kaliteli morötesi ve görünür bölge monokromatörü bulunmaktadır.

Alıcı ve Göstergeler : Bir AAS için alıcı-gösterge bölümleri esas itibari ile morötesi ve görünür bölge çözelti spektrofotometreleri ile aynıdır. Genellikle ışın enerjisini ölçülebilir elektrik enerjisine dönüştürmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Düşük ışık gücünü ölçmek için fotoçoğaltıcı tüp elelede bir tüpten daha büyük avantaj sağlar. Şekil 2.3 de böyle bir alet şematik olarak gösterilmiştir. Katot yüzeyi fototüpünkine çok benzer ve çıkan elektronlar ışığa maruz kalır. Tüpler aynı zamanda dinod denilen ilave elektrotlar da ihtiva eder. (Şekil 2.3 de 1 den 9 a kadar işaretli) dinod 1 katottan daha pozitif olan 90 voltla tutulur ve bunun bir sonucu olarak elektronlar ona doğru hızlandırılır. Dinoda çarpan herbir fotoelektron birkaç yeni elektronun yayılmasına neden olur. Bunlar dinod 1' den 90 volt daha pozitif olan dinod 2' ye doğru hızlandırılır. Bundan başka yüzeye çarpan her elektron birkaç elektron daha çıkarır. Bu işlem zamanla 9 defa daha tekrar edilir. Foton başına 10^6 ile 10^7 elektron üretilmiş olur. Bu elektron bulutu en sonunda anotta toplanır. Çoğaltılmış olan akım bir R direncinden geçtikten sonra daha fazla büyütülüp ölçülebilir. Fotoçoğaltıcı tüpler kuvvetli ışına maruz kalırsa zarar görürler. Bu nedenle bu cihazlar

düşük ışık akımının ölçülmesinde kullanılır. Performanslarındaki belli değişimlerden kaçınmak için tüpler ışık geçirmeyen muhafazalarda saklanmalı ve kısa süre de olsa ışıkla teması önlenmelidir. İşaret aldığı elektronik sistem kaynaktan modüle edilen enerji ile alevden sürekli gelen enerjiyi birbirinden ayıracak kapasitede olmalıdır. Soğurum veya geçirgenlik ölçümüne dayalı, hem sınırlamayı hem de soğurumu doğrudan okuyan metreler kullanılır. Bazı cihazlar dijital okunmalıdır.



Şekil 2.3: Fotoçöğeltici Tüp

2.4.6. Uygulamalar

AAS, 60'dan fazla elementin tayini için kullanılır. Bazı elementlerin karakteristik konsantrasyonları (duyarlılık) tablo 2.14 de görülmektedir. Her biri N_2O -Asetilen sistemi diğerleri ise hava-asetilen sistemi kullanılmaktadır.

Tablo 2.14: AAS de Karakteristik Konsantrasyonlar (ppm)

<u>Element</u>	<u>Dalga Boyu (Å^o)</u>	<u>Karakteristik kons.</u>	<u>Gözlenirlik Sınırı</u>
Ag	3281	0.08	0.0050
Al	3093	1.10 (x)	0.1000
As	1937	1.00	0.2000
Au	2428	0.50	0.0200
Ba	5535	0.40 (x)	0.0500
Be	2349	0.03 (x)	0.0020
Bi	2231	0.70	0.0500
Ca	4227	0.03	0.0020
Cd	2268	0.03	0.0050
Co	2407	0.10	0.0050
Cr	3579	0.15	0.0050
Cu	3247	0.10	0.0050
Fe	2483	0.15	0.0050
Hg	2537	15.0	0.5000
K	7665	0.10	0.0050
La	5501	30.0 (x)	2.0000
Li	6708	0.07	0.0050
Mg	2852	0.008	0.0005
Mn	2795	0.08	0.0030
Mo	3133	1.00 (x)	0.1000
Na	5890	0.04	0.0050
Ni	2320	0.10	0.0050
Pb	2170	0.50	0.0100
Pt	2659	2.00	0.1000
Rb	7800	0.20	0.0050
Sb	2175	1.00	0.2000
Se	1960	2.00	0.5000
Si	2516	1.20	0.1000
Sn	2355	1.20	0.0060
Sr	4607	0.20	0.0100
Tl	3643	1.40 (x)	0.2000
V	3185	1.30 (x)	0.0400
W	2551	35.0 (x)	3.0000
Zn	2139	0.04	0.0020
Zr	3601	20.0 (x)	5.0000

2.4.7. Girişimler

Analizlerde yanlışlığa neden olan etmenlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler fiziksel, kimyasal, ve spektral olmak üzere 3'e ayrılır. Alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde fiziksel ve kimyasal girişimler önemli olmasına karşılık alevsiz yöntemlerde spektral girişimler daha etkindir(116). Her elementin soğurum spektrumu o elemente özgüdür. Bu spektrum iyi bir monokromatörle diğer elementlerin spektrumlarından ayrılarak girişimlerden uzak, soğurum doruğu elde edilebilir. Fakat bu özellik alevli veya alevsiz atomlaştırıcılarda buhar fazında oluşan kimyasal tepkimelerden dolayı her zaman mümkün olmaz. Burada, girişimler seçilen belirli şartlar altında, ışık yolunda bulunan atomların sayısının etkilendiği fiziksel ve kimyasal olaylardan meydana gelir. Bu etkiler teorik olarak bilinmez. Bunun için deneysel olarak tayin edilmelidirler. Bu etkiler özellikle alevsiz atomlaştırıcılarda güçlükler çıkarırlar.

Katyon Girişimleri : Bir katyonun soğurumu ikincisinin varlığından etkilendiği birkaç örnek bulunmuştur. Örnek olarak; Al'un varlığında Mg tayininde düşük sonuçlar bulunur. Kararlı Al-Mg bileşiğinin oluşmasından ve buna bağlı olarak alevdeki Mg atomlarının azalması bu girişime neden olmaktadır. Be, Al ve Mg'un Ca analizinde benzer etki yaptığı da bilinmektedir. Bu tip girişimlere alevli AAS'de çok rastlanılmaz. Alevsiz sistemlerde daha fazla gözlenmektedir.

Anyon Girişimleri : Bir metalin soğurum davranışı örnek çözeltisinde bulunan anyonların tip ve derişiminden etkilenebilir. Bu etki anyon ve katyon arasındaki etkileşmenin kuvvetiyle, bileşenlerden atomik

türlerin oluşması için gerekli enerjiye bağlı olarak gözlenir.

Böyle etkiler genellikle, alev sıcaklığını yükselterek azaltılır ve daha yüksek sıcaklıktaki alevlerde tamamen kaybolabilir. Anyon girişimi bazen standarda ve örneğe etkili kompleksleştiricinin (EDTA gibi) ilavesiyle giderilebilir. Bu yolla atom oluşması, kompleksin bozunmasından sağlanır. Bu etkinin giderilmesi için diğer bir yol standart örneğin bileşimi, anyon bileşimiyle benzerlik kazandırılarak önlenir.

Fiziksel girişim alev ölçüm koşullarını değiştiren fiziksel olaylarla (Çözeltinin emilme hızı, sisleşmesi, ışık saçılması, çözünenin ve çözünenin buharlaşması) çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren etmenlerin (Yüzey gerilimi, viskozite, sıcaklık ve buhar basıncı) tümü olarak tanımlanır(117). Standart ilave yöntemi kullanılarak fiziksel girişimler minimuma indirilir.

2.4.8. Analitik teknikler

AAS için hem çalışma eğrisi hem de standart ilave yöntemi uygulanır. Özellikle çözünen ekstraksiyonunda standart ilave yöntemi uygulanmalıdır(118).

Çalışma Eğrisi : Kuramsal olarak soğurum, derişimle doğru orantılı olmalıdır. Bunun için deneysel çalışma eğrileri hazırlanmalıdır. Bundan başka ard arda okunarak alınan değerlerin ortalaması bulunarak çalışma eğrisi hazırlanır. Bir dizi standart çözeltilerin soğurum ölçümü, derişime karşı grafiğe geçirilerek çalışma eğrisi elde edilir. Atomik buherin elde edilmesinde çok sayıda kontrol edilemeyen değişkenler vardır. Dolayısıyla orijinal çalışma eğrisi değerlerinin zaman zaman tek bir standart çözelti

soğurumu okunarak kontrol edilmelidir.

Standart İlave Yöntemi : Standart ilave yöntemi alevsiz soğurum spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Bu işlemde, 2 veya daha fazla balon jøjeye örnekten belli hacim alınarak konur. 2'kaba derişimi bilinen standart bir çözeltili ilave edilir. 1. kaptaki hacme tamamlanır. Daha sonra onun da soğurumu ölçülür. Diğler ilaveler için de veriler alınabilir. Eğer soğurum ile derişim arasında doğrusal bir ilişki var ise (bu bir kaç standart ilave ile bulunmalıdır) aşağıdaki bağıntılar uygulanır.

$$A_X = kC_X$$

$$A_T = k(C_S + C_X)$$

Bu eşitliklerde C_X tamamlanan örnekteki analiz edilecek derişim ilave edilen standart ile birlikte toplam derişimdir. A_X ve A_T ölçülebilen iki örneğin soğurumlarıdır. İki eşitliğin birleştirilmesi ile

$$C_X = C_S A_X / (A_T - A_X)$$

eşitliği elde edilir.

Eğer ikiden fazla ilave yapılırsa C_S ye karşı A_T grafiğı çizilir. Elde edilen doğrunun $A_T = 0$ da C_S eksenini kestiğı derişim, bilinmeyen derişim olarak bulunur.

Yukarıdaki eşitlikte bu değer yerine konulduğunda $C_X = -C_S$ olduğu görülür. Standart ilave yöntemi, analiz için yeteri kadar örnek var ise örnek çözeltilisindeki fiziksel ve kimyasal girişimleri yok etmek amacıyla uygulanır(119).

Doğruluk : Normal şartlar altında alevli soğurma analizlerinde bağıl hata %1-2 mertebesinde dir. Özel önlemler alınarak bu değer %1' e düşürülebilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Çalışmada Perkin-Elmer Model 370 AAS, tekli ve çoklu Perkin-Elmer oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Kullanılan diğer yardımcı gereçler şunlardır.

- a- pH metre (Elektro-Mag M 622)
- b- Manyetik karıştırıcı (Labor Teknik MK-300)
- c- Santrifüj (Hettich EBA III)
- d- Elektronik terazi (Mettler H31 AR)
- e- Etüv (Elektro-Mag M5040)
- f- Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balon jaje v.s. cam malzeme
- g- Nuçe hunisi (Porselen)
- h- Fırın (Elektro-Mag 1810 Model)
- i- Alev Emisyon spektrometresi (Eppendorf Marka)

3.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresindeki ölçümlerde kullanılan parametreler tablo 3.1 de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Atomik Absorpsiyon Ölçümleri İle İlgili Parametreler (120)

Element	Dalga Boyu(nm)	Alev Tipi	Yarık aralığı(nm)	Akım Şid.(ma)
V	328.3	N ₂ O-Asetilen	0.7	40
Al	309.3	N ₂ O-Asetilen	0.7	30
Ca	422.7	Hava-Asetilen	0.7	10
Co	240.7	Hava-Asetilen	0.2	40
Cr	357.9	Hava-Asetilen	0.7	30
Cu	324.8	Hava-Asetilen	0.7	10
Fe	248.3	Hava-Asetilen	0.2	10
Mg	285.2	Hava-Asetilen	0.7	10
Mn	279.5	Hava-Asetilen	0.2	10
Mo	313.3	N ₂ O-Asetilen	0.7	40
Ni	232.0	Hava-Asetilen	0.2	10
Zn	213.9	Hava-Asetilen	0.7	10

3.3. Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanması

a) Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Önce V₂O₅ veya NH₄VO₃ den 1000 ppm lik V çözeltisi hazırlanmış, daha sonra 1-50 ppm aralığında olacak şekilde % 5' lik HNO₃' li ortamda çeşitli V çözeltileri standarttan seyreltilerek hazırlanmıştır. İnterferans

çalışmaları ve matriks bileşimini belirlemek için her bir elementin 1000 ppm' lik stok çözeltileri aşağıdaki gibi hazırlanmıştır. Herbir elementin tablo 3.2 de optimum çalışma derişim aralığında olacak şekilde 2 M HNO₃' li ortamda standart çözeltilerinin hazırlanmaları verilmiştir.

V stok çözeltisi: 1.7843 gr V₂O₅ minimum sey. NH₃ ta çözülmüş ve eser miktarda KMnO₄ varlığında % 5 lik H₂SO₄ ile litreye tamamlanmıştır.

Al stok çözeltisi: 1.0000 gr Al teli minimum (1/1) HCl' de çözülmüş ve katalist olarak 1 damla Civa (Hg) eklenerek %1' lik (v/v) HCl ile litreye tamamlanmıştır.

Ca stok çözeltisi: 1.2490 gr CaCO₃' e 50 ml saf su, 10 ml HCl eklenerek saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Co stok Çözeltisi : 1.0000 gr Co metali minimum (1/1) HCl de çözülerak % 1' lik (v/v) HCl ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Cr stok çözeltisi : 3.7350 gr K₂CrO₄ 1 litre saf suda çözülmüştür.

Cu stok çözeltisi :1.0000 gr Cu metali minimum (1/1) HCl de çözülerak % 1' lik (v/v) HNO₃ ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Fe stok çözeltisi: 1.0000 gr Fe tel (1/1) lik 50 ml HNO₃ de çözülüp saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Mg stok çözeltisi: 1.0000 gr Mg metali minimum HCl de (1/1) çözülerak % 1' lik (v/v) HCl ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Mn stok çözeltisi: 1.0000 gr Mn metali minimum (1/1) HNO₃ de çözülmüş ve % 1' lik (v/v) HCl ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Ni stok çözeltisi : 1.0000 gr Ni metali minimum HNO_3 de (1/1) çözülerek % 1' lik (v/v) HNO_3 ile litreye seyreltilmiştir.

Zn stok çözeltisi: 1.0000 gr Zn metali minimum HCl de (1/1) çözülerek % 1' lik (v/v) HCl ile 1 litreye seyreltilmiştir.

Tablo 3.2: Kalibrasyon Grafiği İçin Hazırlanan Standart Çözeltiler, 2 M HNO_3 li Ortamda (ppm)

Element	Standart Çözelti No					
	1	2	3	4	5	6
V	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0
Fe	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Cu	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Zn	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Al	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
Mn	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0
Co	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Ni	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Cr	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0
Mg	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Ce	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Na	2.5	5.0	10.0	20.0	40.0	50.0
K	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

b) Aktif Karbonun Hazırlanması

Aktif karbon (Merck 2514), derişik HCl içinde 3 saat tutulup, mavi band süzgeç kağıdından (Schleicher-Schüll, 589³) süzölmüş ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Etüvde kurutulduktan sonra kral suyunda (1/3 HNO₃/HCl) bir gece bekletilmiş ve tekrar mavi band süzgeç kağıdından süzölerek deiyonize su ile, süzöntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanmıştır. Etüvde 110⁰C de kurutulan bu aktif karbondan 2.5 g alınıp 100 ml deiyonize su ile karıştırılarak 25 mg/ml' lik aktif karbon süspansiyonu hazırlanmıştır (108).

c) Aktif Karbon Zenginleştirmesi için Kompleksleştirici**Reaktiflerin Hazırlanması (94)**

1. **B-hidroksikinolin (oxine)** : Oxine' nin (Merck 7098) etil alkoldeki % 0.2' lik çözeltisi

2. **Kupferron**: Kupferron' un (Merck 5227) etil alkoldeki % 0.2' lik çözeltisi

3. **Amonyum pırelidin ditiyokarbamat (APDC)**: APDC' nin (Hopkin-William 153700) % 50' lik alkoldeki % 0.2' lik çözeltisi

4. **Dithizon** : Dithizon' un (Merck 3092) etil alkoldeki % 0.2' lik çözeltisi

a) Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

a) **pH 1-2.4 Tamponu**: 7.505 gr Glisin 5.58 gr NaCl ile birlikte saf suda çözölerek 1 litreye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 0.1 M Glisin, 0.1 M HCl ile tablo 3.3 deki oranlarda karıştırılarak değişik pH' larda tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

b) pH 2.3-4.0 Tamponu: 21.0080 gr saf sitrik asit 200 ml 1 N NaOH içerisinde çözülerek destile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 0.1 M sitrat çözeltisi 0.1 M HCl ile tablo 3.3 deki oranlarda karıştırılarak değişik pH' larda tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

c) pH 4.0-5.4 Tamponu: 27.199 gr $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 litreye damıtık su ile tamamlanarak 0.2 M lık çözeltisi hazırlanmış. Bu çözelti tablo 3.3 deki oranlarda 0.2 M asetik asitle karıştırılarak istenen pH' larda tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

d) pH 5.5-7.0 Tamponu: 9.080 gr KH_2PO_4 damıtık suda çözülerek 1 litreye tamamlanmış. Bu şekilde hazırlanan 0.066 M lık çözelti, 0.066 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11.88 gr alınıp 1 litreye tamamlandı) çözeltisiyle tablo 3.3 deki oranlarda karıştırılarak istenen pH' larda tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

e) pH 8 Tamponu: 8 ml derişik NH_3 ve 107 gr NH_4Cl damıtık su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

f) pH 10 Tamponu: 570 ml derişik NH_3 ($d = 0.91 \text{ gr/ml}$) ile 70 gr NH_4Cl damıtık su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Tablo 3.3: Tampon Çözeltilerin Hazırlanması (121)

pH	HCl (ml)	Glisin (ml)	pH	HCl (ml)	Sitrat (ml)
1.2	84.0	16.0	2.3	6.7	3.3
1.6	61.8	38.2	3.0	6.0	4.0
2.0	49.1	50.9	3.4	5.5	4.5
2.4	36.5	63.5	3.5	5.3	4.7
			3.8	4.9	5.1
			4.0	4.4	5.6

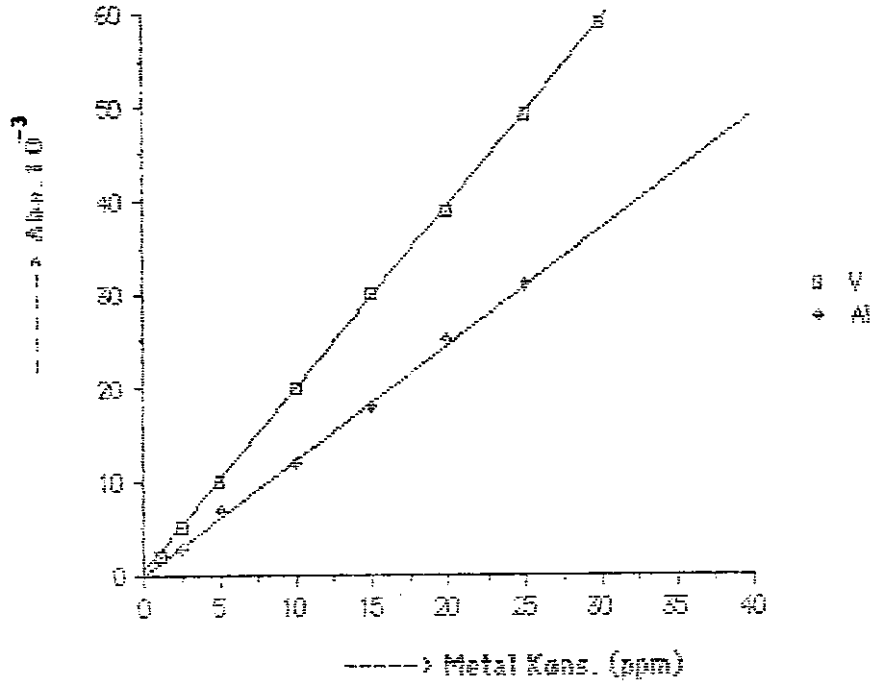
pH	NaCH ₃ COO(ml)	CH ₃ COOH(ml)	pH	H ₂ PO ₄ ⁻ (ml)	HPO ₄ ²⁻ (ml)
4.0	18.0	82.0	5.6	9.5	0.5
4.4	37.0	63.0	5.9	9.0	1.0
4.8	50.0	40.0	6.2	8.0	2.0
5.0	70.5	29.5	6.5	7.0	3.0
5.4	85.5	14.5	7.0	4.0	6.0
			7.4	2.0	8.0

e) Biyolojik örneklerin çözünürleştirilmesi ve pH ayarlamaları için kullanılan kimyasal maddeler

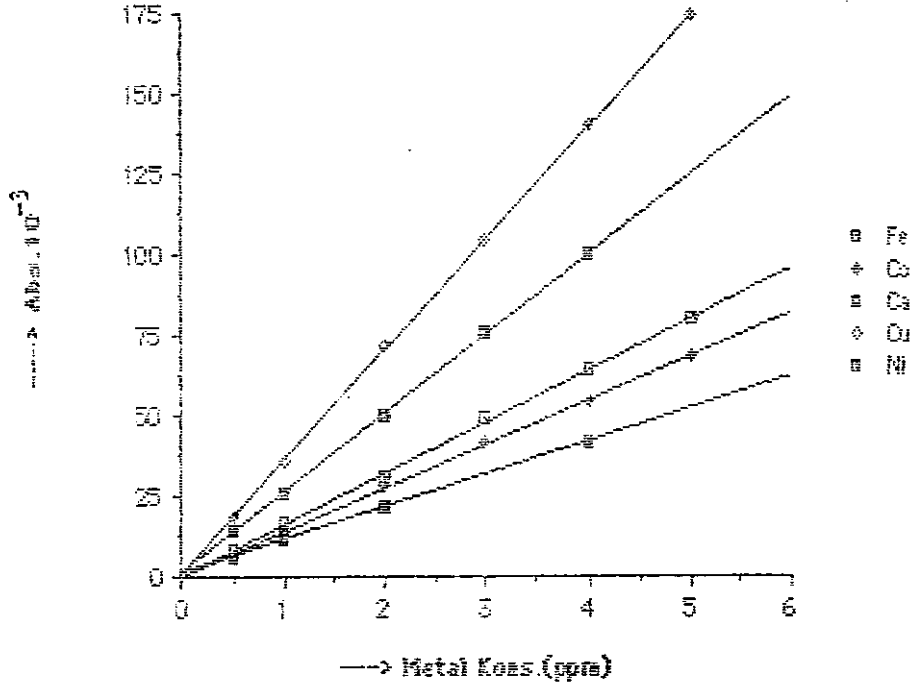
1. Der. HNO₃ (Merck d= 1.40 g /ml)
2. Der. H₂SO₄ (Merck d= 1.84 g/ml)
3. 8.35' lik H₂O₂ (Merck)
4. Der. HClO₄ (Merck)
5. Der. NH₃ (Merck)
6. 2 M HNO₃

3.4. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrisinin Çıkarılması

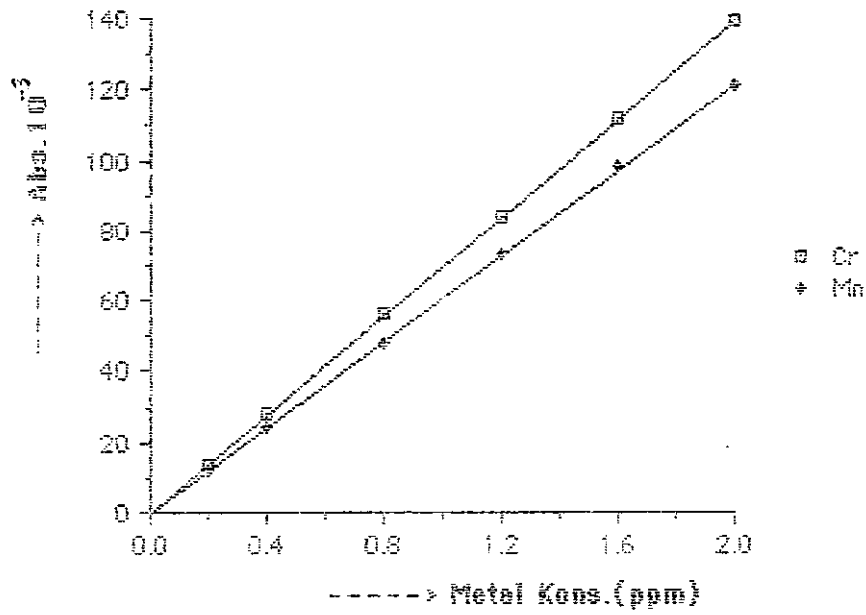
Hazırlanan standart V, Fe, Cu, Zn, Al, Mn, Co, Ni, Cr, Mg ve Ca çözeltilerinin AAS' de absorptans değerleri okunmuş ve çözelti konsantrasyonuna karşı absorptans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 3.1-3.4 elde edilmiştir. K ve Na analizi için hazırlanan standart çözeltilerin AES de emisyon değerleri okunarak Şekil 3.5 elde edilmiştir.



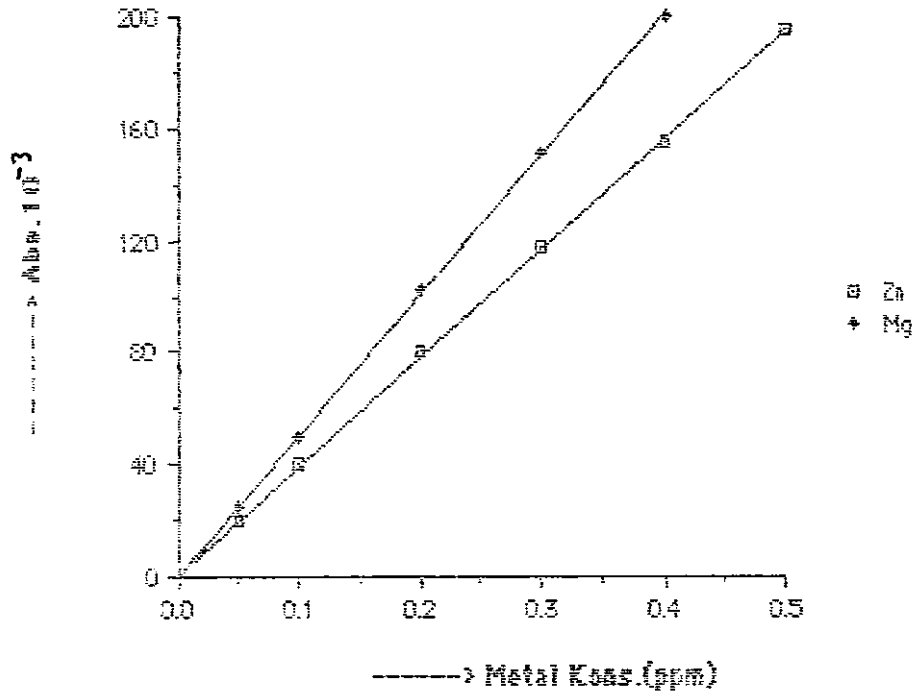
Şekil 3.1: V ve Al için Kalibrasyon Grafiği



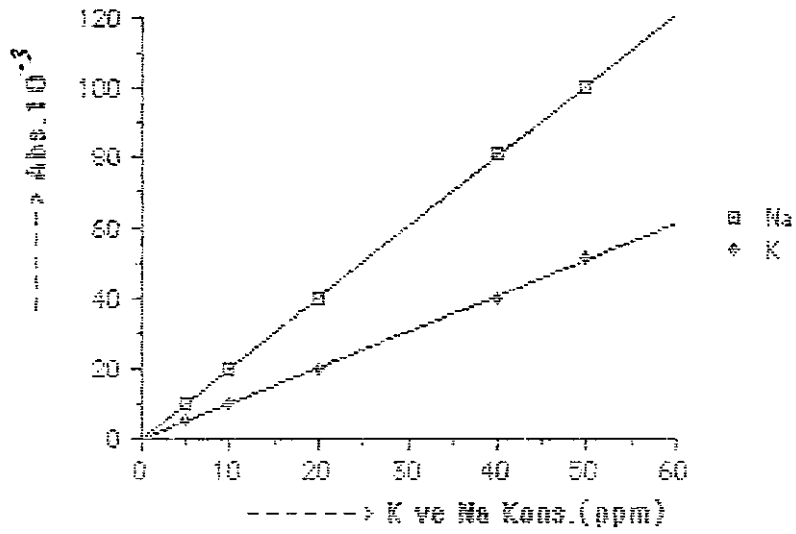
Şekil 3.2: Fe, Co, Ca, Ni ve Cu için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.3: Mn ve Cr için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.4: Mg ve Zn için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.5: K ve Na için Kalibrasyon Grafiği (K için emisyon $\times 10$)

3.5. Aktif Karbon ile Zenginleştirme için Optimizasyon Çalışması

3.5.1. Uygun kompleksleştirici ve pH'ın seçimi

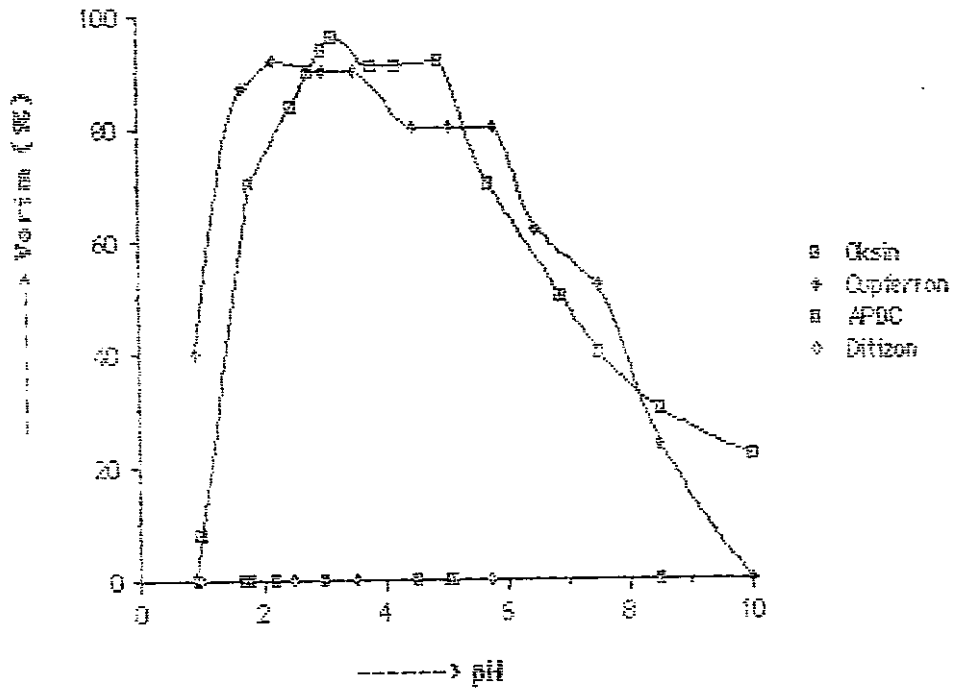
Bu amaçla pH 1 ile 10 arasında Glisin-HCl, Sitrat-HCl, $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{HPO}_4^{2-}$ ve $\text{NH}_3-\text{NH}_3\text{Cl}$ tampon çözeltileri hazırlanmıştır. 200 ml 100 ppb V çözeltilerine matriks bileşimini elde etmek için tablo 3.4 de verilen karışım çözeltisi 200 kez seyreltilerek eklenmiş ve pH metre ile çözeltilerin pH'ları HNO_3 ve NaOH ekleyerek ilgili pH'lara ayarlanmış daha sonra 15'er ml % 0.2'lik kompleksleştirici (oksin, cupferron, APDC ve ditizon) ile 5'er ml 25 mg/ml'lik aktif karbon süspansiyonu eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda bir saat süre ile karıştırdıktan sonra beyaz band süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzgeç kağıdı etüvde 110°C de kurutulmuştur. 50 ml'lik bir behere alınan örnek 4 ml derişik HNO_3 eklenerek kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve soğutulan behere 2 ml 2 M HNO_3 çözeltisi eklenerek santrifüjlenmiştir. Berrak kısım alınıp AAS' de absorpsiyon değerleri okunmuştur. Şekil 3.12 deki kalibrasyon grafiği yardımıyla absorpsiyonlar konsantrasyona dönüştürülmüş ve elde edilen değerlerden geri kazanma verimleri hesaplanarak pH'a karşı grafiğe geçirilmiş ve şekil 3.6 elde edilmiştir.

3.5.2. Gerekli Aktif Karbon Miktarının Tayini

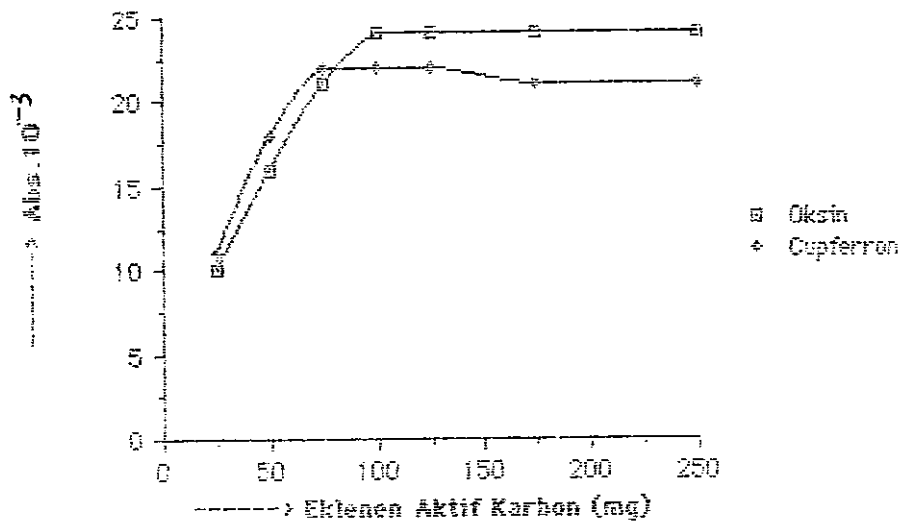
Çalışma sırasında gerekli aktif karbon miktarının tesbiti için 200 ml 125 ppb V çözeltilerine % 0.2 lik 15 ml 8-hidroksikinolin ve % 0.2 lik cupferron eklenerek sırasıyla pH 3.10 ve pH 2.20' de değişik hacimlerde 25 mg/ml aktif karbon çözeltisinden eklenmiştir. Tablo 3.4 deki karışım çözeltisinden de 1 ml eklenmiş (200 kez seyreltik) ve şema 3.1 deki yol izlenerek zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Sonra okunan absorbans değerleri, eklenen aktif karbon miktarına karşı grafiğe geçirilerek şekil 3.7 elde edilmiştir.

Tablo 3.4 : Bütün Örneklerin Metriks Bileşimini Temsil Etmek için Hazırlanan Karışım çözeltisinin element içeriği (ppm)

Element	Başlangıç Konsantrasyonu	Optimizasyon Çalışmalarında Kullanılan Konsantrasyon
K	52000	250.00
Na	10000	50.00
Ca	10000	50.00
Mg	8000	40.00
Fe	1000	5.00
Zn	100	0.50
Cu	76	0.38
Mn	46	0.23
Co	40	0.20
Cr	40	0.20
Ni	40	0.20
Al	46	0.23



Şekil 3.6: Çeşitli Ligandlar İçin Uygun pH' in Seçimi



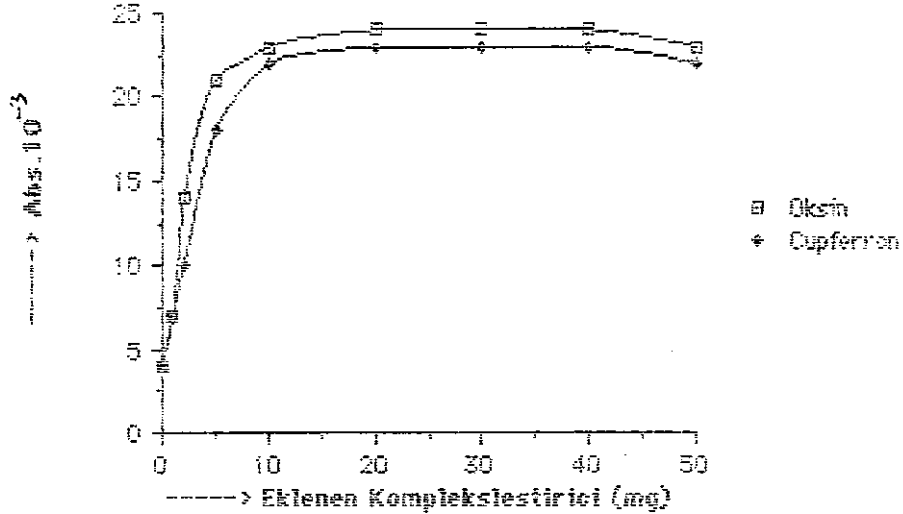
Şekil 3.7: En Uygun Aktif Karbon Miktarının Tesbiti

Karışım (200, 300, 2000 ml)	A
A + 15-100 ml Tampon	B
pH Ayarlaması	C
C + Kompleksleştirici (20 ml)	D
D + Aktif Karbon (125 mg)	E
Karıştır (1 saat)	F
Süz	G
Etüvde Kurut (105°C)	H
H + 4 ml der. HNO ₃	I
Kuruluğa kadar buharlaştır	J
J + 2 M HNO ₃ (1-2 ml)	K
Santrifüjle	L
Berrak Kısmı al.	M
AAS de ölçüm al.	N

Şema 3.1: Aktif Karbon Değiştirmesi İin Standart Çözeltilerle Yapılan Çalışmada İşlem Basamakları

3.5.3. Gerekli kompleksleştirici miktarının tayini

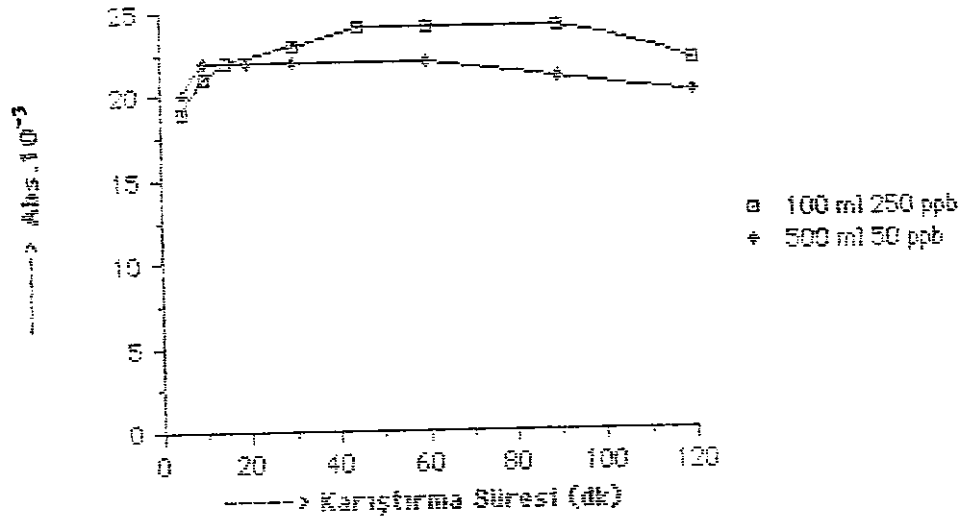
Çalışma sırasında kullanılması gereken kompleksleştirici miktarının tesbiti için 5 ml (25 mg/ml) sabit aktif karbon ve 200 ml 125 ppb sabit V (matriks bileşimindeki) çözeltilerine değişen hacimlerde % 0.2 lik β -hidroksikinolin ve % 0.2 lik cupferron çözeltileri eklenmiştir. Sırasıyla pH 3.10 ve pH 2.20 de şema 3.1 deki zenginleştirme işlemleri uygulanmış ve okunan absorbans değerleri eklenen kompleksleştirici miktarına karşı grafiğe geçirilerek Şekil 3.8 elde edilmiştir.



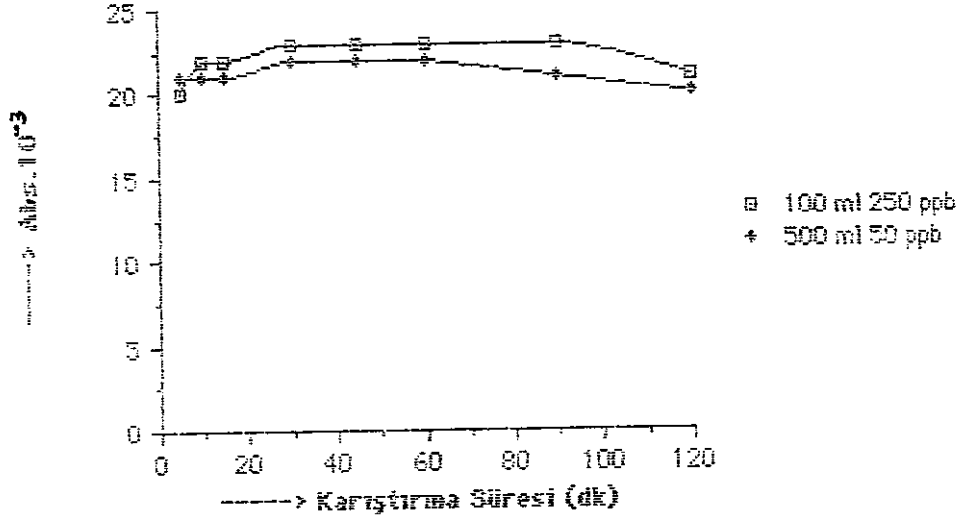
Şekil 3.8: En Uygun Kompleksleştirici Miktarının Tesbiti

3.5.4. En uygun karıştırma süresinin tayini

500 ml 50 ppb ve 100 ml 250 ppb V çözeltilerine 20 ml % 0.2' lik oksin ve 5 ml 25 mg/ml' lik aktif karbon çözeltisi eklenmiş ve değişik sürelerde karıştırılarak zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Karıştırma sürelerine karşı okunan absorbanslar grafiğe geçirilerek Şekil 3.9 elde edilmiştir. Cupferron (% 0.2' lik) kompleksleştirici olarak kullanıldığında karıştırma süresine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 3.10 elde edilmiştir.



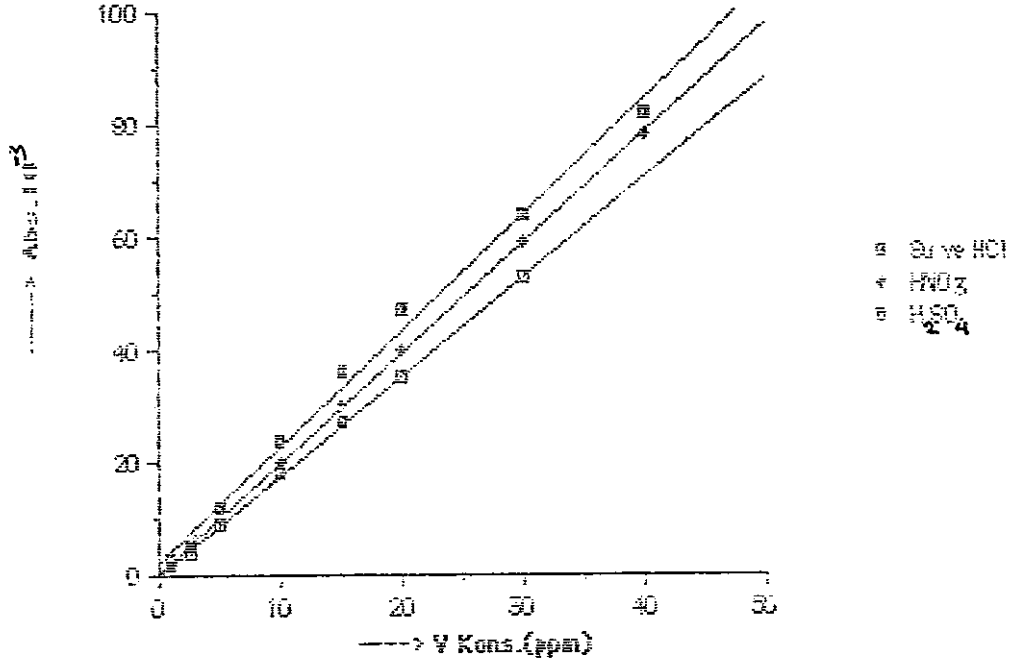
Şekil 3.9: Kompleksleştirici Olarak Oksin Kullanıldığında En Uygun Karıştırma Süresinin Tayini



Şekil 3.10: Kompleksleştirici Olarak Cupferron Kullanıldığında En Uygun Karırtırma Süresinin Tayini

3.6. Çeşitli Asit Matrislerinde V için Kalibrasyon Eğrileri

Bu amaçla sulu ortam, % 5' lik (v/v) HCl , % 5' lik (v/v) HNO₃ ve % 5' lik (v/v) H₂SO₄ li ortamlarda hazırlanmış değişik konsantrasyonlardaki V çözeltilerinin AAS de absorbansları okunmuştur. Konsantrasyona karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 3.11 elde edilmiştir.



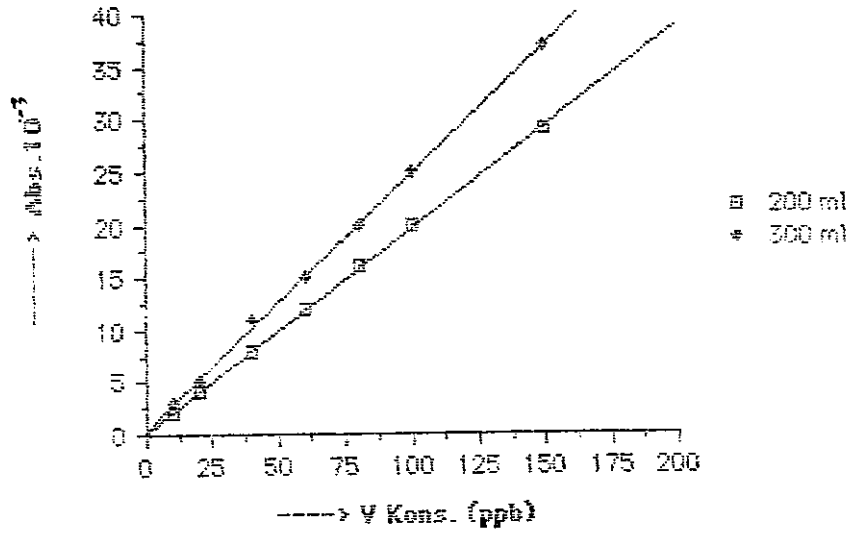
Şekil 3.11: Çeşitli Asit Matrislerindeki Kalibrasyon Eğrileri

3.7. Zenginleştirme İşleminin Sonraki Kalibrasyon Eğrileri

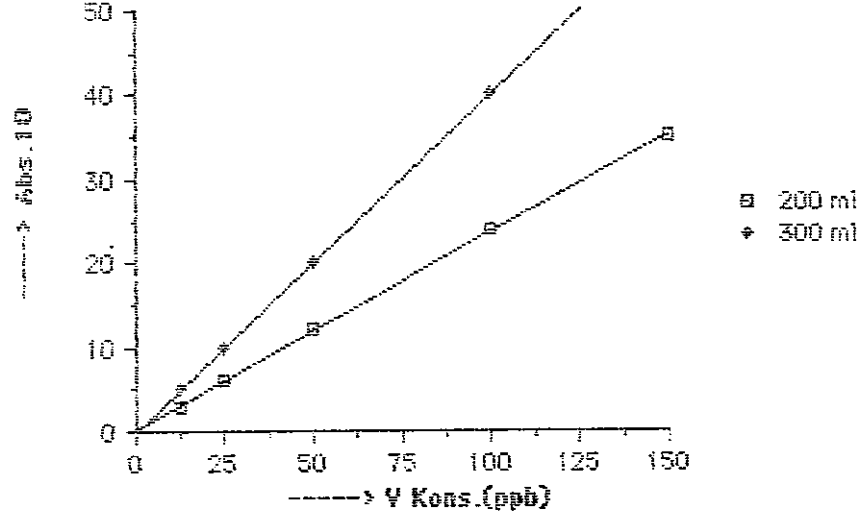
Bu çalışmada kullanılan asidin miktarına göre bitki örnekleri için 200 ml ve 300 ml' lik matris bileşenlerini içeren (tablo 3.4 deki değerler) çözeltilere şema 3.1 deki yol izlenerek zenginleştirme uygulanmıştır. Aktif karbon üzerinde adsorplanan vanadyumu çözmek için 2 M HNO₃ ten 2 ml çözelti kullanılmıştır. Okunan absorbans değerleri çözelti konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek şekil 3.12 elde edilmiştir. Doku örnekleri için 200 ve 300 ml' lik matris bileşenlerini içeren V çözeltileri aynı şekilde zenginleştirilmiştir. Ancak aktif karbon yüzeyinde tutunan V u ekstrakte etmek için 2 M HNO₃ ten 1 ml kullanılmıştır.

Okunan absorbans değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek Şekil 3.13 elde edilmiştir. 200 ml' lik ozeltiler iin oksin yerine cupferron kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.14 de verilmiştir.

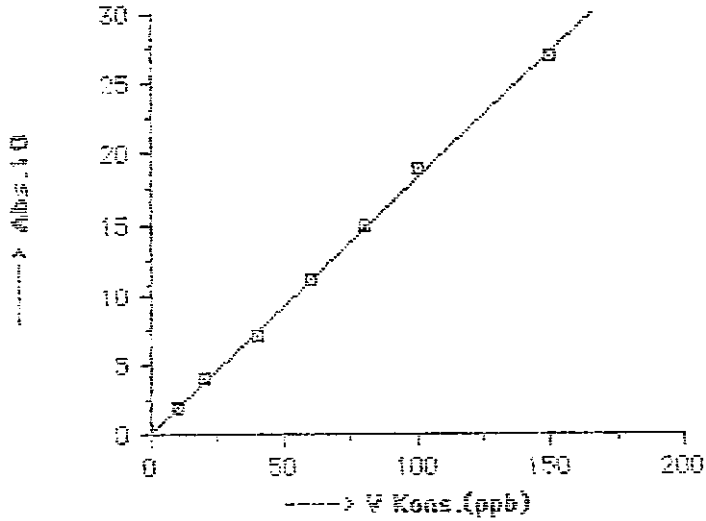
İdrar rneklerinin analizi iin 2000 ml' lik standart V ozeltileri Şema 3.1 daki yol izlenerek oksinle zenginleştirme uygulanmıştır. Bu Şekilde elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.15 de verilmiştir.



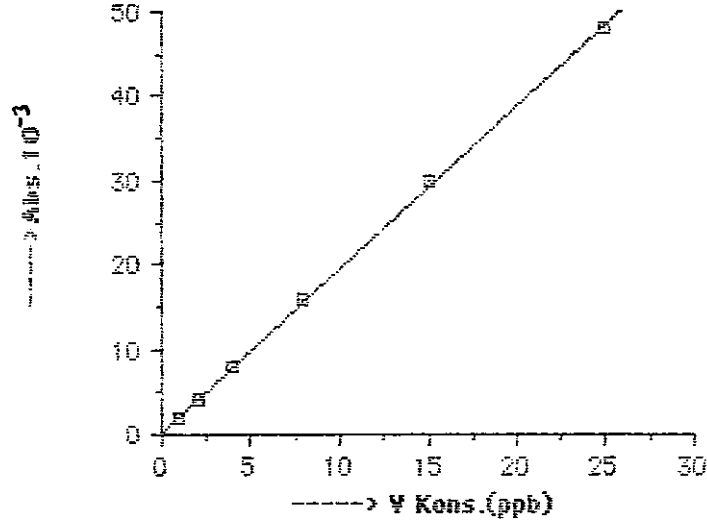
Şekil 3.12: 200 ve 300 ml'lik V ozeltilerinin Zenginleştirmeden Sonraki Kalibrasyon Eğrileri (Oksin iin) 2 M HNO_3 ten 2 ml Kullandı.



Şekil 3.13: 200 ve 300 ml'lik V Çözeltilerinin Zenginleştirmeden sonraki Kalibrasyon Eğrileri (2 M 1 ml asit kullanılmıştır.)



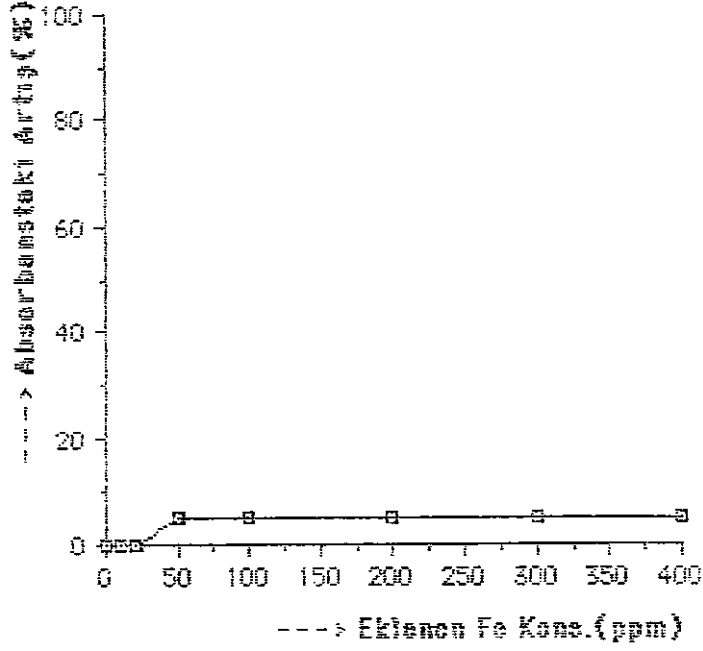
Şekil 3.14: 200 ml'lik V Çözeltilerinin Cupferronla Zenginleştirmeden Sonraki Kalibrasyon Eğrisi (2 M HNO_3 den 2 ml kullanılmıştır.)



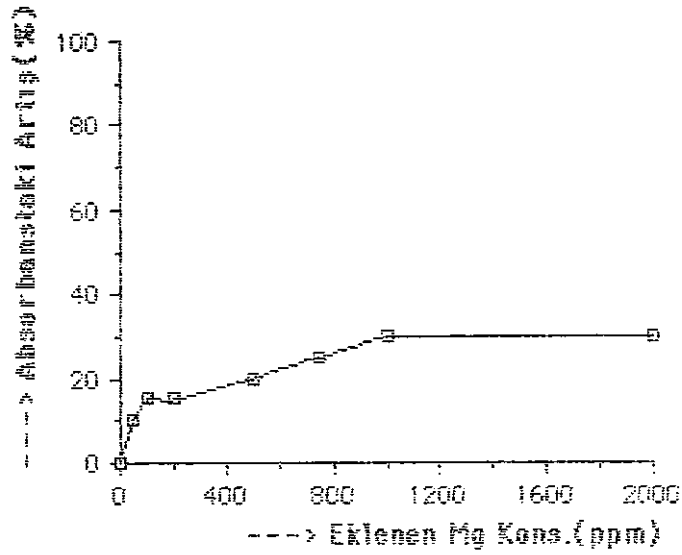
Şekil 3.15: 2000 ml' lik V Çözeltisinin Zenginleştirmeden Sonraki Kalibrasyon Eğrisi (1 ml 2 M HNO_3 Kullanılmıştır.)

3.8. İnterferans Çalışmaları

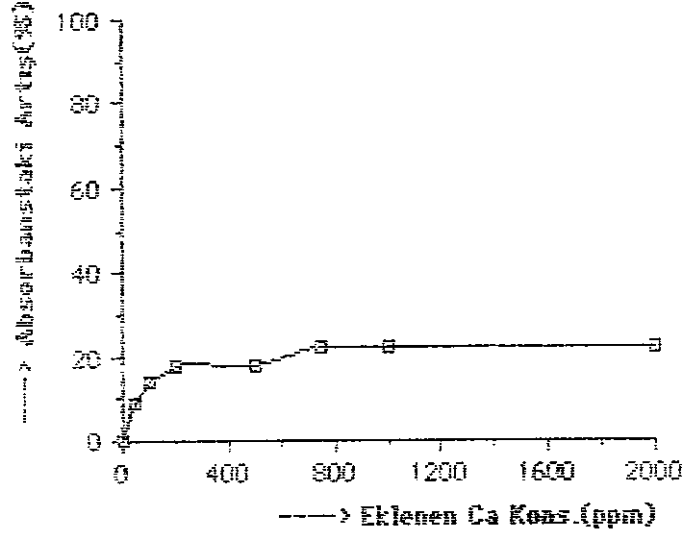
Bu amaçla 10 ppm V çözeltisine değişik derişimlerde çeşitli elementler eklenerek AAS de V için absorbanans değerleri okunmuştur. Eklenen element konsantrasyonuna karşı absorbanans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 3.16-3.21 elde edilmiştir.



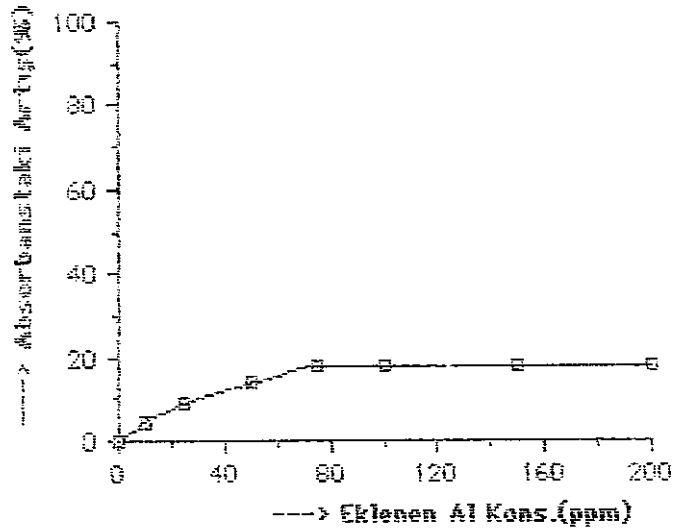
Şekil 3.16: 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Fe Çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış



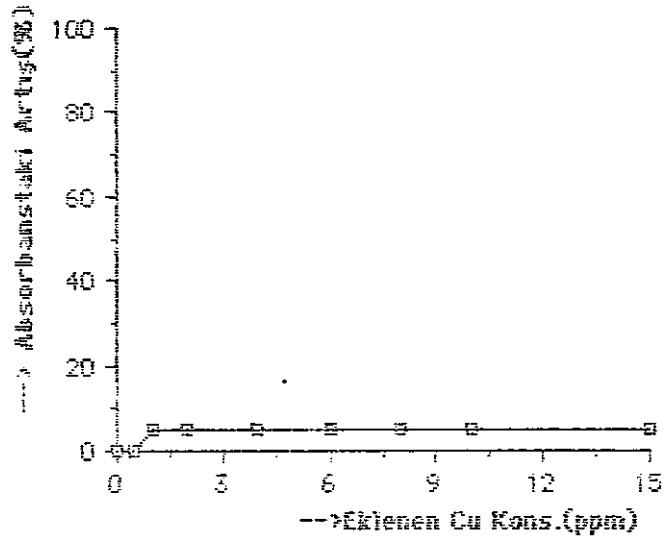
Şekil 3.17: 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Mg Çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış



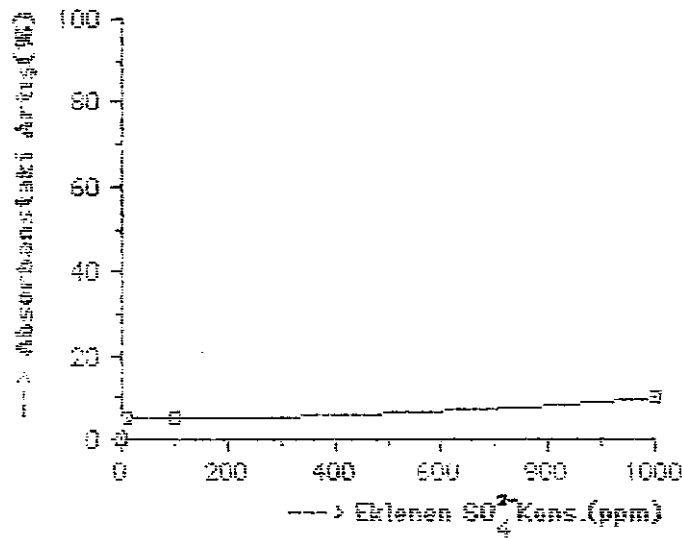
Şekil 3.18: 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Ca Çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış



Şekil 3.19: 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Al Çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış



Şekil 3.20: 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Cu Çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış



Şekil 3.21: 10 ppm V Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda SO₄²⁻ (Na₂SO₄ olarak) Çözeltisi Eklendiğinde Absorbansta Gözlenen Artış

Bu elementler dışında Zn (1-15), Mn (1-15), Cr (0.5-15), Ni (1-25), Co (5-200), Mo (1-4), Se (1-4), Cd (1-40) ve Pb (5-200) Cl (10-1000) ppm gibi değişik konsantrasyonlarda 10 ppm' lik V çözeltilerine eklendiğinde V için okunan absorbens değerlerinde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

3.9. Biyolojik Örneklerdeki Vanadyumun Tayini

3.9.1. Örneklerin temini

Bu çalışmada uygulanan zenginleştirme tekniği ile ilgili bulgular hayvan ve bitki dokularının analizlenmesine uygulanmıştır. Bunun için alınan örneklerin menşelerine ilişkin bilgiler tablo 3.5 de verilmiştir.

3.9.2. Biyolojik örneklerin çözünürleştirilmesi

3.9.2.1. Bitki örneklerinin çözünürleştirilmesi

Bitki örnekleri üzerlerindeki yabancı maddelerden temizlenmeleri için önce musluk suyu ile iyice yıkanmış sonra saf su ile yıkanmıştır. Patates ve soğanın kabukları soyulmuştur. Küçük parçalar halinde doğranan örnekler etüvde 105⁰C de sabit tartıma gelinceye kadar (20-24 saat) bekletilerek kurutulmuştur. Kuru örnekler havanda öğütülerek tartılmış ve hem kuru yakma hem de yaş yakma uygulanmıştır.

a) **Kuru Yakma:** Porselen kapsüllere konan öğütülmüş kuru örnekler önce bek alevinde siyahlaşınca kadar ısıtılmıştır. Sonra fırında 450-550⁰C de 4-12 saat bekletilerek beyaz kül elde edilmiştir. Kül

örnekleri desikatörde soğutulduktan sonra tartılmış ve % kül miktarları bulunmuştur. Kül örneklerine $\text{HNO}_3 / \text{HClO}_4$ ' in 2/1 oranındaki karışımından 5-10 ml eklenerek (3 gr kül için 5 ml asit karışımı) kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Çökelek % 10 luk HCl ve % 10 luk HNO_3 de çözülmüş ve gerekli seyreltmeler yapılarak süzölmüştür (52-120).

Kuru yakmaya ilişkin spesifik değerler Tablo 3.5 de verilmiştir.

b) Yeş Yakma: Kurutulan bitki örnekleri 2 ağızlı bir balona alınmış ve 10 ml lik HNO_3 ilavesiyle organik maddenin bir kısmı parçalanmış sonra $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ' in 2/1 lik karışımından eklenerek (10 gr kuru örnek için 45 ml asit karışımı) manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtılmıştır. Buharlaşan asitler geri soğutucu ile yoğunlaştırılarak behere alınmıştır. Böylece aynı asit 4-5 kez tekrar eklenerek örneğin parçalanması sağlanmıştır. Elde edilen çözeltiler % 5 lik (v/v) H_2SO_4 ile renksizleştirilmiş ve seyreltilerek süzölmüştür (56-122-123).

3.9.2.2. Dokuların çözümlenmesi

a) Kuru Yakma: Doku örnekleri önce taze olarak tartılmış ve küçük parçalar halinde doğranmıştır. Porselen kapsüle alınan doku örnekleri önce bek alevinde siyahlaşınca kadar sıcaklık hafif hafif arttırılarak yakılmıştır. Sonra fırında sıcaklık yavaş yavaş arttırılarak ve fırının kapağı açık bırakılarak ısıtılmıştır. 550°C ye geldikten sonra fırının kapağı kapatılmış ve 24-36 saat bekletilerek kül edilmiştir. Kül örnekleri

$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ in çok az (3-4 ml) karışımında çözünmüştür (3-66).

b) **Yaş Yakma:** Taze olarak tartılan dokular 50 şer gr halinde 500 ml' lik 2 ağızlı rodajlı balona alınmıştır. Üzerine $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ in (10+6+1) oranındaki karışımı eklenerek (50 gr doku için 50 ml asit karışımı) ısıtılmıştır. Geri soğutucu ile yoğunlaştırılarak alınan asit tekrar eklenmiş ve dokuların parçalanması sağlanmıştır (3-79-83).

Tablo 3.5: Biyolojik Örneklerin Kuru Yakılmasına İlişkin Spesifik Değerler

<u>Bitki Adı</u>	<u>Alındığı Yer</u>	<u>KQI Edilmesi için Beklenen</u>	
		<u>Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>Süre (saat)</u>
İspanak	Elazığ Yöresi	500	4
Marul	" "	450	3
Lahana	Elazığ Seb. Hali	500	4
Turp	" " "	550	5
Patates	" " "	550	12
Soğan	" " "	500	5
Portakal Yaprağı	" " "	550	8
Tütün	Düzce-İzmir	550	4
Akciğer	Elazığ Et ve Balık K.	550	24
Karaciğer	" " " " "	550	24
Beyin	Elazığ Kasap Çar.	550	24

3.9.2.3. İdrar örneğinin çözünürleştirilmesi

İdrar örneği HNO_3 ile pH' ı 2 ye ayarlandıktan sonra $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımı eklenerek (4 lt idrar örneği için 50 ml der. HNO_3 ve 75 ml H_2O_2) 2 lt kalıncaya kadar manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak buharlaştırılmıştır (33-124).

3.9.3. Biyolojik örneklerdeki V dışı element içerikleri ve zenginleştirme oranları

AAS ile V tayininde hem zenginleştirme basamağında hem de ölçüm basamağında matriks etkisinin olup olmadığını belirlemek için önce biyolojik örneklerin diğer element içerikleri bulunmuştur. Bu amaçla çözme basamağından sonra örnekler çözümlü halinde direkt olarak AAS de analiz edilerek şekil 3.1-3.5 deki kalibrasyon grafikleri yardımıyla bitki örneklerinin kuru madde üzerinden doku örnekleri ise taze madde üzerinden ppm olarak element içerikleri hesaplanarak tablo 3.6 elde edildi. Biyolojik örneklerdeki element içerikleri belirlendikten sonra zenginleştirme basamağındaki etkilerinin incelenmesi için tablo 3.4 deki matriks karışımı çözeltisinden (bulunan değerlere yakın konsantrasyonda olması için) 1 ml alınarak 200 ml ye seyretildi. Şema 3.1 deki yol izlenerek oksin için pH 3.10 da ve cupferron için pH 2.20 de zenginleştirme işlemi uygulanarak tablo 3.7 ve 3.8 elde edildi.

Tablo 3.5: V Analizi Yapılan Biyolojik Örneklerin Diğer Element İçerikleri

Biyolojik Örnek	Kuru Maddeye göre Element İçeriği (ppm)											
	Cr	Co	Ni	Mn	Cu	Al	Zn	Fe	Mg	Ca	Na	K
İspanak	4.5	1.0	12.0	35.0	15.0	1100	45	700	6200	13100	14000	50000
Marul	3.5	2.9	6.5	39.0	10.0	615	38	268	4772	9000	1600	42000
Lahana	0.0	0.5	4.0	23.0	6.3	45	30	60	1910	7500	2014	30500
Turp	0.8	0.3	5.5	9.5	2.3	40	25	28	1150	10000	365	38500
Sağın	2.0	0.0	6.0	9.0	9.5	15	20	35	1150	8300	270	20000
Potates	1.0	0.0	2.5	12.0	5.1	16	10	48	860	1500	165	18300
Port. Yab.	2.5	3.0	13.0	8.5	5.3	270	16	78	4000	80000	360	4900
Tütün	0.5	0.4	0.5	15.0	14.0	50	39	300	6000	30000	400	20000
Akciğer	0.7	0.0	0.0	0.3	1.7	18	17	69	152	83	300	2100
Karaciğer	1.1	0.0	0.0	1.9	39.0	102	20	92	209	10.5	1300	1800

3.9.4. Matriksin zenginleştirme safhasındaki etkisinin incelenmesi

Biyolojik örneklerin yapılan analizleri sonunda içerdikleri makro ve mikro düzeydeki elementlerin zenginleştirme aşamasında matriks etkisi yapıp yapmadıklarını incelemek için sadece standart V çözeltileri ile tablo 3.4'deki karışım çözeltileri içeren ortamlarda aynı aynı şema 3.1'deki yol izlenerek zenginleştirme uygulanmıştır. Bulunan değerler karşılaştırılarak tablo 3.9 elde edilmiştir.

Tablo 3.7: Bazı Elementlerin Oksin-Aktif Karbon Zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri

<u>Element</u>	<u>Eklene (ppm)</u>	<u>Bulunan (ppm)</u>	<u>Verim (%)</u>
Cu	7.5	5.0	66.0
Co	4.0	2.0	50.0
Fe	100.0	30.0	30.0
Cr	4.0	0.3	7.5
Zn	10.0	0.2	2.0
Ca	1000.0	3.0	0.3
Mg	800.0	2.8	0.3
Ni	4.0	0.3	7.5
Al	4.6	0.0	0.0
Mn	4.6	0.0	0.0

Tablo 3.8: Bazı Elementlerin Cupferron-Aktif Karbon Zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri

<u>Element</u>	<u>Eklene (ppm)</u>	<u>Bulunan (ppm)</u>	<u>Verim (%)</u>
Cu	7.5	5.3	69.0
Co	4.0	0.4	10.0
Fe	100.0	48.0	48.0
Cr	4.0	0.5	12.5
Zn	10.0	0.85	8.5
Ca	1000.0	1.6	0.2
Mg	818.0	2.0	0.3
Ni	4.0	0.0	0.0
Al	4.6	0.0	0.0
Mn	4.6	0.0	0.0

Tablo 3.9. Matriks Bileşiminin Zenginleştirme Safhasındaki Etkisi

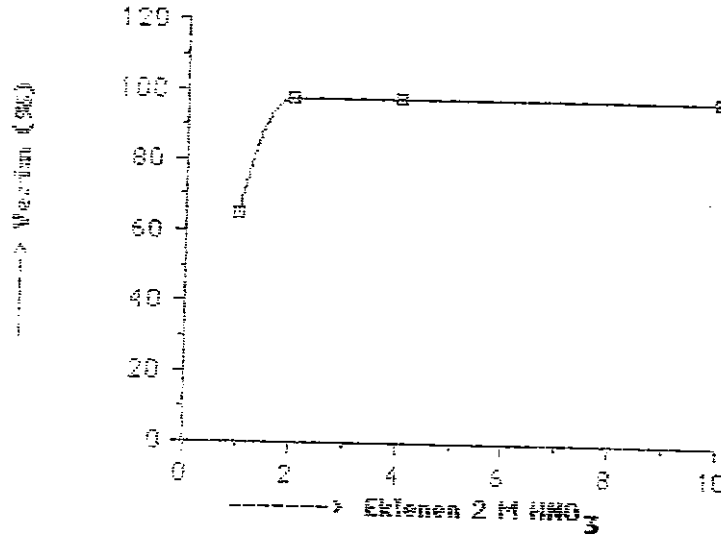
Kompleksleştirici	Standart Çözeltilerle V Verimi (%)	Matriks Bileşimiyle V Verimi (%)
Oksin	96	96
Düpferron	92	92

3.9.5. 2 M HNO₃ hacminin vanadyum verimine etkisi

Bu amaçla matriks bileşimini de içeren 100 ppb 200 ml V çözeltisine şems 3.1'deki yol izlenerek zenginleştirme uygulanmıştır. Aktif karbon üzerinde adsorplenen vanadyumu çözmek için değişik hacimlerde 2 M HNO₃ eklenmiş ve verim hesaplanarak şekil 3.22 elde edilmiştir.

3.10. Biyolojik Örneklerle İlgili Vanadyum Analizleri

Bu çalışmada uygulanan zenginleştirme tekniği ile ilgili bulgular biyolojik örneklerle uygulanmıştır. Örnekler bitki örnekleri, hayvan dokuları ve biyolojik sıvılar olmak üzere 3 bölümden seçilmiştir.



Şekil 3.22: 2 M HNO₃ Hacminin Vanadyum Verimine Etkisi

3.10.1. Bitki örneklerinin vanadyum içerikleri

Çözünürleştirme bölümünde bahsedildiği şekilde kuru yakmadan sonra özelti haline getirilen bitki örnekleri şema 3.1 deki yoi izlenerek hem 8-hidroksikinoilin hem de cupferron kullanılarak aktif karbon üzerinde pH sırasıyla 3.10 ve 2.20 de zenginleştirme uygulanmıştır. AAS' de okunan absorbans değerleri şekil 3.12 ve 3.14 deki kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyona dönüştürülmüş ve kuru maddeye göre hesaplanan V miktarları tablo 3.10 da verilmiştir.

Analizlere ilişkin ayrıntılı bilgiler ve istatistiksel hesaplamalar ek 1.5'de verilmiştir.

Tablo 3.10: Bitki Örneklerinin Kuru Madde Esasına Göre Vanadyum İçerikleri

Bitki Örneği	Bu Çalışmada		Literatür değeri(ppm±s)	Ref.
	Oksin ile bulunan V. kons.(ppm±s)	Cupferronia bulunan V kons.(ppm±s)		
İspanak	2.0±0.29	1.49±0.15	1.50 ± 0.2	60
Marul	0.60±0.21	0.63±0.12	-	
Lehana	0.16±0.02	0.16±0.01	0.380 ± 0.013	51
Turp	0.19±0.015	0.19±0.01	-	
Port.Yapr.	0.27±0.06	0.26±0.02	0.25 ± 2.0	78
Potates	0.036±0.014	0.023±0.003	0.025 ± 0.004	31
Soğan	0.043±0.020	0.039±0.004	-	
Tütün	1.99±0.30	1.80±0.10	-	

3.10.2. Doku örneklerinin vanadyum içerikleri

Doku örneklerinin V içeriğinin tayini için önce yaş yakma ile çözünürlüştürme denenmiş ancak örnek miktarının çok alınması nedeniyle (300-500 gr) çözme basamağında çok zorluklarla karşılaşılmıştır. Daha sonra kuru yakma denenmiş ve elde edilen çözelti şema 3.1 deki yol izelenerek pH 3.10'da 8-hidroksikinolin-aktif karbon zenginleştirilmesi uygulanmıştır. AAS'de yapılan ölçümlerden sonra taze doku esasına göre şekil 3.13'deki kalibrasyon yardımıyla hesaplanan V konsantrasyonları tablo 3.11'de verilmiştir.

Analizlere ilişkin ayrıntılı bilgiler ve istatistiksel hesaplamalar ek 5'de verilmiştir.

Tablo 3.11: Hayvan Dokularının Taze Esasına Göre Vanadyum İçerikleri(ppb).

Doku Dinsi	Bu çalışmada bulunan Vanadyum Kons.(ppb)	literatür değeri ppb	Referans
Akciğer	25.2 ± 2.41	12-140	5
Karaciğer	9.8±0.8	13	5
Beyin	66.5 ± 19.7	-	

3.10.3. Biyolojik sıvıların (idrar) vanadyum içeriği

Biyolojik sıvılardan idrar örneğinin V içeriğinin tayini için önce 1-2 lt'lik örnekler zenginleştirilmiş ancak AAS' de sinyal alınmamıştır. Daha sonra 4-5 lt' lik idrar örnekleri asitli ortamda kaynatılarak 2 lt kalıncaya kadar buharlaştırılmıştır. Bu örneklere şema 3.1 deki yol izlenerek 3-hidroksikinolin-aktif karbon zenginleştirilmesi uygulanmış ve AAS' de ölçüm alınmıştır. Şekil 3.15 deki kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanan V konsantrasyonları tablo 3.12 de verilmiştir. Analizlere ilişkin ayrıntılı bilgi ve istatistiksel hesaplamalar ek 7 de verilmiştir.

Tablo 3.12 : İdrar örneğindeki V konsantrasyonu (ppb)

Biyolojik Sıvı	Bu çalışmada bulunan V konsantrasyonu(ppb)	literatür değeri	Referans
İdrar	0.57±0.05	0.12-0.9	34

4. TARTIŞMA

Bu çalışma sonunda elde edilen gözlemlerimiz sonucu çizilen grafikler ve düzenlenen tablolar tek tek incelenerek verilen sonuçlar maddeler halinde özetlenebilir.

1- Şekil 3.1-3.4' in incelenmesinden analizi yapılan 11 elementin AAS ölçümleri için optimum çalışma aralığının 0.05-0.4 ppm' den (Zn ve Mg için) 1-40 ppm' e kadar (V için) değiştiği görülmektedir. AES de analizi yapılan Na ve K' un çalışma aralığı ise şekil 3.5' de görüldüğü gibi 2.5-50 ppm arasındadır. Daha yüksek konsantrasyonlarda Beer yasasından sapmalar ve daha düşük konsantrasyonlarda ise absorbanans değeri okunmamaktadır. Bundan dolayı, sonraki çalışmalarda kalibrasyon grafiği için çözeltiler bu derişim aralıklarında hazırlanmıştır.

2- Bu çalışmada belirlenen biyolojik örneklerin V içeriği çok düşük olduğundan (idrar<1ppb) Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle tayin etmek için tayin sınırı 1 ppm olduğundan en az $4-5 \cdot 10^3$ kez zenginleştirmek gerekir. Çözgen ekstraksiyonu ile en çok 20-30 kez zenginleştirme sağlanabildiğinden en uygun zenginleştirme tekniği olarak aktif karbon deriştirmesi tercih edilmiştir. Aktif karbon zenginleştirme için uygun kompleksleştirici ve pH' ın seçilmesi gerekli olduğundan, 4 kompleksleştirici denenmiştir. Bunların pH 0.9-10 aralığında metal şelatları oluşturulmuş ve aktif karbon üzerinde adsorplanmıştır. Geri kazanma verimleri hesaplanarak Şekil 3.6 elde edilmiştir. Şekil 3.6 dan da görüldüğü gibi cupferron ile pH 1.8-5.8 arasında maksimum verim sağlanırken 8-hidroksikinolin ile pH 2.9-4.9 arasında maksimum verim

sağlanmıştır. Ancak oksin çok azda olsa cupferrondan daha büyük verim sağlamıştır. Bundan dolayı zenginleştirme basamağında kompleksleştirici olarak oksin, çalışma aralığı olarak da pH 3.0-3.50 seçilmiştir. Karşılaştırma amacıyla bitki örneklerinden 2'şer örneğe cupferron ile de zenginleştirme uygulanmış ve çalışma aralığı pH 2.10-2.5 seçilmiştir. Ditizon ve APDC ile hiç zenginleşme sağlanamamıştır. Ditizonla vanadyumun zenginleşmediği literatürde de bildirilmiştir(94). APDC ise diğer elementlerle kompleks oluşturmaya daha meyilli olduğundan APDC miktarının yetersiz kalmasından dolayı zenginleşme sağlanamamıştır.

3- Zenginleştirme basamağında kullanılacak olan aktif karbonun adsorplama kapasitesinin tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla V analizi yapılacak matrislerin element içeriklerini temsil edecek bileşimde Tablo 3.4 de görülen konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışma aralığından çok daha derişik V çözeltisi seçilerek matris bileşimindeki çözeltileri de içeren sabit V çözeltilerine karşı sabit kompleksleştirici ilavesinde aktif karbon miktarı arttırılmıştır. Ölçümler sonunda elde edilen grafikten (Şekil 3.7) oksin için 100 mg aktif karbon eklenmesinde okunan absorban değerlerinin sabit kaldığı görülmüştür. Bundan dolayı, bundan sonraki çalışmalarda 125 mg aktif karbone karşılık gelen 5 ml aktif karbon süspansiyonu (25 mg/ml) kullanılmıştır.

Gerekli aktif karbon miktarının tayininde Cupferron için (Şekil 3.7) 75 mg aktif karbonun yeterli olduğu gözlenmiştir. Bu noktadan sonra tam bir doğru elde edilmiştir. Sonraki çalışmalarda gerekli olan aktif karbonun % 50 fazlası (125 mg) kullanılmıştır.

4- Çalışma esnasında gerekli kompleksleştirici miktarının tayini için matriks bileşemindeki çözeltileri içeren çalışma aralığından çok daha düşük vanadyum çözeltilerine sabit aktif karbon ilavesinde (125 mg) kompleksleştirici miktarları artırılmıştır. Oksinle zenginleştirmede en düşük vanadyum çözeltisi için 20 mg (% 0.2 lik 10 ml) oksin eklenmesinden sonra okunan absorbens değerlerinin sabit kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.8). Bundan sonraki çalışmalarda gerekli oksinin % 50 fazlası (30 mg) kullanılmıştır. Cupferron için de 20 mg (% 0.2 lik 10 ml) eklemenin yeterli olduğu gözlenmiş ve sonraki çalışmalarda % 50 fazlasına karşılık gelen 30 mg cupferron kullanılmıştır.(Şekil 3.8).

5- Bu zenginleştirme yönteminde çözelti hacminin optimum karıştırma süresini etkileyip etkilemediği ve optimum karıştırma süresinin tayini amacıyla matriks bileşimini de içeren 500 ml 50 ppb lik ve 100 ml 250 ppb lik V çözeltileri değişik sürelerde karıştırılarak absorbens değerleri okunmuştur.

Oksinle zenginleştirmede 100 ml lik çözelti için 45 dk, cupferronla zenginleştirmede 30 dk lik sürenin yeterli olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.9-3.10). Hem oksin hem de cupferronla zenginleştirmede çözelti hacminin artmasıyla az da olsa hem verimler düşmüş hem de daha kısa sürede platoya ulaşılmıştır. Her iki kompleksleştirici ile zenginleştirmede gözlenen diğer anlamlı bir sonuç 120 dk karıştırmadan sonra absorbens değerlerinin düşmesidir. Bunu aktif karbon üzerinde tutunan metal şelatının bozunması ve desorplanması şeklinde açıklayabiliriz.

6- Vanadyumun AAS ile tayininde esit ortamının etkisini belirlemek amacıyla su, % 5 lik (v/v) HCl, % 5 lik (v/v) HNO₃ ve % 5 lik (v/v) H₂SO₄ ortamlarında hazırlanmış değişik vanadyum çözeltilerinin absorbens değerleri okunmuştur (Şakil 3.11). H₂SO₄ ortamındaki vanadyum çözeltilerinin azda olsa daha büyük absorbens değerlerini verdiği gözlenmiştir. Bu farklılığın nedeni matrikse bağlı olarak farklı atomlaşma basamaklarına izlenmesi şeklinde açıklanabilir. H₂SO₄ matriksinde V oksitleri üzerinden atomlaştığından diğer matrikslere göre daha kolay atomlaşmaktadır.

7-Belirlenen matriklerin vanadyum analizleri için matriks bileşimindeki çözeltiyi de içeren standart vanadyum çözeltilerine şama 3.1 daki yol izlenerek zenginleştirme uygulanmış ve okunan absorbens değerleri vanadyum konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek şekil 3.12-3.15 elde edilmiştir. Bu şekilde 1 ppb lik Vanadyum çözeltisinin bile zenginleştirmeden sonra AAS de sinyal alınmıştır

8- AAS ile vanadyum tayininde ölçüm basamağında girişim yapan katyon ve anyonların belirlenmesi için 10 ppm lik vanadyum çözeltilerine matriks bileşimlerine uygun değişik derişimlerde katyon ve anyonlar eklenmiştir. Eklenen türün derişimine karşı okunan absorbens değerleri grafiğe geçirilmiş ve şekil 3.16-3.21 elde edilmiştir. Sonuçlardan Al, Mg ve Ca katyonları ile SO₄⁻² anyonunun absorbens değerini arttırdığı görülmektedir. Bunun nedeni bu katyonların atomlaşma basamağında kararlı oksitlerinin oluşması ve dolayısıyla vanadyumun atomlaşmasının kolaylaşmasına bağlıdır. Çünkü bu katyonların ve kendi analizlerinde

oluşturdukları bileşiklerin kaynama noktaları $^{\circ}\text{C}$ olarak V_2O_5 ' in kaynama noktasından (1750) çok yüksektir. Bunlardan CaO , 2850; MgO , 3600; Al_2O_3 , 2072 (e.n.); MgAl_2O_4 , 2135 (e.n.) ; CaO.MgO.2SiO_2 , 1391(e.n.) kaynama noktalarına sahiptirler.

9- Biyolojik örneklerde miktarları tayin edilen elementlerin ölçüm basamağına girip geçmediklerini belirlemek amacıyla bu elementler çalışma koşullarımızda zenginleştirilerek geri kazanma oranları bulunmuştur(tablo 3.7-3.8). Bulunan değerlerden ölçüm basamağında girişim yapan Al un geri kazanma oranının 0 olduğu Ca ve Mg un ise % 0.3 gibi çok küçük olduğu görülmüştür. Cu, Co, Fe ve Cr diğerlerine göre en fazla zenginleşmekte ancak bunların da ölçüm basamağında girişim yapmadıkları daha önce açıklanmıştı.

10- Matriks bileşiminin zenginleştirme basamağında girişim yapıp yapmadığını belirlemek için standart ve matriks bileşimini içeren vanadyum çözeltileri aynı şartlarda zenginleştirilerek verimleri hesaplanmıştır(tablo 3.9). Sonuçlardan matriks bileşiminin yeterli aktif karbon ve kompleksleştirici eklenmesi halinde zenginleştirme basamağında sonuçları etkilemediği ve ayrıca bu teknikte % 95 lik verim sağlandığı gözlenmiştir.

11- Aktif karbon üzerinde adsorplanan vanadyumu çözmek için gerekli 2 M HNO_3 miktarının belirlenmesi amacıyla matriks bileşimini içeren aynı derindeki vanadyum çözeltilerine değişik hacimlerde 2 M HNO_3 eklenerek geri kazanma verimleri hesaplanmıştır(şekil 3.22). sonuçlardan 2 ml 2 M

HNO_3 ün yeterli olduğu gözlenmiştir. Bitki örnekleri için 2 ml 2 M HNO_3 kullanılmış ancak doku ve idrar örnekleri için 1 ml 2 M HNO_3 kullanılmıştır. Bu durumda verim düşük ise de (%57) kalibrasyon grafiği de aynı şartlarda hazırlandığından sonucu etkilememektedir.

12- Belirlenen biyolojik örneklerde bu teknikle tayin edilen vanadyum içerikleri ve literatürdeki değerleri referanslarıyla birlikte verilmiştir (tablo 3.10-3.12). Tablodan da görüldüğü gibi bu teknikle bulunan değerler az da olsa literatür değerlerinin genellikle altında olup standart sapmaları çok düşüktür. Bitkilerden en yüksek vanadyum içeriği ispanak ve tütünde bulunmuştur. Bunları marul ve portakal yaprağı izlemektedir. En düşük vanadyum içeriği ise patates ve soğanda bulunmuştur. Dupferronia bulunan vanadyum içerikleri oksimle bulunanlardan ya az da olsa daha düşük veya eşittir.

Doku örneklerinde bu teknikle bulunan vanadyum içerikleri altında beyinde en yüksek onu akciğer ve karaciğer takip etmektedir. Standart sapmaları ise çok düşüktür.

İdrar örneği için bulunan vanadyum içeriği 0.57 ppb olup standart sapması çok düşüktür.

13- Toplam yöntem için bulunan relatif standart sapma % 5.8 ppb gibi çok küçük bir değerdedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma sonunda varılan sonuçları kısaca şu şekilde özetleyebiliriz.

1- Biyolojik örneklerdeki vanadyum analizinde oksin-aktif karbon ve cupferron-aktif karbon zenginleştirilmesi oldukça etkili bir yöntemdir. Aktif karbonun yüksek adsorplama kapasitesinden ve oksin, cupferronun vanadyum ile kararlı kompleks oluşturmasından dolayı 5 lt gibi çok büyük hacimlerdeki vanadyumu 1 ml lik hacme almak mümkündür. Ayrıca bu teknik sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya iyon değiştirici reçine gibi benzer öteki tekniklere oranla hem basit ve ucuz hem de etkin bir tekniktir.

2- Bu tekniğin diğer bir üstün yanı AAS ölçümlerindeki matriks ve interferans sorununa çözüm getirmesidir. Çünkü matriks etkisi yapabilecek birçok iyon veya moleküller aktif karbon yüzeyinde tutulmadığından ortamdan uzaklaşırlar. Bu çalışmada vanadyumun absorbensini arttırıcı yönden etkileyen Al, Mg, ve Ca un zenginleştirme basamağında uzaklaştıkları bulunmuştur. Ayrıca standart çözeltilerle analizlenecek örnek çözeltilisinin asit matriksleri de aynı kılınmaktadır (bu çalışmada her ikisi de 2 M HNO₃ ortamı).

3- Bu teknik kullanılarak vanadyumun hayvanlardaki metabolizması ve fonksiyonlarının belirlenmesine katkıda bulunacak sonuçlar verebileceği kanısındayız.

KAYNAKLAR

1. "Mineral Nutrition", Plant Physiology, 1965
2. R. Mc. Donald, et.al., "Minerals", Animal Nutrition, Fourth Edition, Newyork, 1968,
3. H. T. Delves, "The Analysis of Biological and Clinical Materials", Prog. Analyt. Atom. Spectros., Vol.4, pp. 1-48, 1981
4. E. J. Underwood,, "Vanadium", Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fourth edition, Newyork, 1977, 366-397.
5. B. R. Nechay, et. al., "Role of Vanadium in Biology", Federation Proceedings, vol.45, No.2, 123-129, 1986
6. L. A. Maynard, et.al., "The Inorganic Elements and Their Metabolism", Animal Nutrition, 7 Edition, New Delhi, 1985
7. G. J. Naylor, "Vanadium and Affective Disorders", Biol.Psychiat., vol. 18, 103-113, 1983
8. L. J. Caserett, J. Doull, "Metals", Toxicology, Newyork, 1975, pp. 496 - 497
9. N. Vural, " Vanedyum", Toksikoloji, Ankara, 1984, 353-354
10. G. J. Naylor, et. al., "Tissue Vanadium Levels in Manic-Depressive Psychosis" Psychol. Med., vol.14, 767-772, 1984
11. S.A. Ali, et. al., "Blood Levels of Vanadium, Caesium and other Elements in Depressive Patients", J. of Affective Disorders, vol. 9, 187-191, 1985
12. E.A. Knecht, et. al., "Pulmonary Effects of Acute Vanadium Pentoxide Inhalation in Monkeys", Amer.Review of Respiratory,, vol. 132, 1181-1185, 1985
13. C. Djordjevic, G.L. Wampler, "Antitumor Activity and Toxicity of Peroxo Heteroligand Vanadate (V) in Relation to Biochemistry of Vanadium", J. of Inorg. Biochem., vol.25, 51-55, 1985
14. D. Witkowska, et.al., "Influence of Intoxication with Vanadium Compound on the Intestinal Absorption of Calcium in the Rat" Bulletin of Environmental Contemination and Toxicology, vol. 37, 899-906, 1986
15. J. L. Domingo, et. al., "Effects of Vanadium on Reproduction, Gestation , Parturation and Lactation in Rats Upon Oral Administration", Life Sciences, vol. 39, 819-824, 1986

16. M. Elfant, D. L. Keen, "Sodium Vanadate Toxicity in Adult and Developing Rats", *Biological Trace Elem. Research*, vol. 14, 193-208, 1987
17. M. Simonof, et. al., "Vanadium in Depressive States", *ACTA Pharmacol Toxicol.*, vol. 59, 463-467, 1986
18. C. Conni, et. al., "Variations in Serum Vanadium Levels During the Treatment of mental Depression", *Biological Psychiatry*, vol. 21, 1335-1339, 1988
19. E. de. Boer, et. al., "Vanadium (V) as an Essential Element for Haloperoxidase Activity in Marine Brown Algae", *Biochimica et Biophysica ACTA*, vol. 872, 104-115, 1986
20. N. D. Chasteen, et. al., "Vanadium Complexes of Transferrin and Ferritin in the Rat", *Biochimica et Biophysica ACTA*, vol. 884, 84-92, 1986
21. R. L. Robson, et. al., "The Alternative Nitrogenase of *Azobacter Chroococcum* is a Vanadium Enzyme", *Nature*, vol. 322, 388-390, 1986
22. R. Cammack, "A role For Vanadium at Last", *Nature*, vol. 322, pp. 312, 1986
23. A.S. Paschos, et.al., "Localization of Vanadium Containing Particles in the Lungs of Uranium-Vanadium Miners", *Biol. Trace Elements Research*, vol. 13, 275-282, 1987
24. B.P. Bourgoin, M. J. Risk, "Vanadium Contaminations Monitored by an Arctic Bivalve, *Cyrtodaria Kurriana*", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 39, 1063-1068, 1987
25. D. Witkowska, et. al., "Effect of Intoxication with Vanadium Compounds on Copper Metabolism in the Rat", *Bull. of Environ. Contam. and Toxicol.*, vol. 40, 309-315, 1988
26. D. Lison, et. al., "In Vitro Effects of Mercury and Vanadium on superoxide anion Production and Plasminogen Activator Activity of Mouse Peritoneal Macrophages", *Toxicology Letters*, vol. 40, 29-36, 1980
27. J. Edal, E. Sabbioni, "Retention of Intratracheally Instilled and Ingested Tetravalent and Pentavalent Vanadium in the Rat", *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, vol. 2, 23-30, 1988
28. J. S. Cartwright, et. al., *At. Abs. Newsletter*, vol. 5, pp. 1-4, (1986)
29. C. L. Sapach, et. al., *At. Abs. Newsletter*, vol. 5, pp. 1, (1986)
30. R. Goedeke, *Talanta*, vol. 15, pp. 871, (1968)
31. M. Ishizaki, S. Ueno, "Determination of Submicrogram Amount of Vanadium in Biological Materials by Extraction with *N*-cinnamoyl-*N*-

- 2,3-xylilyl)Hydroxylamine end Flameless AAS with an atomizer coated with Pyrolytic Graphite", *Talanta*, vol. 26, 523-526, 1979
32. F.B. Barrera, F.B. Martinez, "Determination of Vanadium in Urine by ETA-AAS", *J. of Analytical Atomic. Spec.*, vol. 2, 153-166, 1987
33. P. Apostoli, et. al., "Determination of Vanadium in urine by ETA-AAS with Graphite Tube Pre-heating" *J. of Anal. Atom Spec.*, vol. 3, 471-474, 1988
34. M. Buretti, et. al., "Sensitive Determination of urinary Vanadium by Solvent Extraction and Atomic Absorption Spectroscopy", *Chim. Chim. Acta*, vol. 150, 53-58, 1985
35. M. Tomimaga, K. Banaco, "The Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead, Manganese, Vanadium and Molybdenum in Sea Water with Ascorbic Acid to Reduce Matrix Effect", *Anal. Chim. Acta*, vol. 169, 171-177, 1985
36. J. P. Buchet, et. al., "Determination of Vanadium in Urine by ETA-AAS", *Anal. Chim. Acta*, vol. 136, 243-248, 1982
37. L. Pyg, E. Hakala, "Screening For Vanadium in Urine and Blood Serum by ETA-AAS and D. C. Plasma AES", *Anal. Chimica Acta*, vol. 156, 297-303, 1984
38. E. M. Suttar, M. J. F. Larog, "Nature of The Interference of Nitric Acid in The Determination of Nickel and Vanadium By AAS with Electrothermal Atomization", *Anal. Chim. Acta*, vol. 96, 243-249, 1973
39. D. A. Batistoni, P. N. Smichowski, "Atomic Absorption Determination of Titanium and Vanadium in Uranium Concentrates", *Applied Spectroscopy*, vol. 39, 222-226, 1985
40. H. Egawa, et. al., "Absorption Behavior of Vanadium on Macromolecular Chelating Resins Containing Amidoxime Groups", *Israel J. of Chemistry*, vol. 25, 55-59, 1985
41. J. Anwerado, et. al., "Comparison of Conventional and microwave Wet-Ash Digestion Procedures for the Determinations of Iron, Nickel and Vanadium in Coal by ETA-AAS", *J. of Anal. Atom. Spect.*, vol. 3, 133-138, 1988
42. R. A. A. Muzzarelli, R. Rocchetti, "The Determination of Vanadium in Sea Water by Hot Graphite Atomic Absorption Spectrometry on Palladium After Separation From Salt", *Anal. Chimica Acta*, vol. 70, 283-289, 1974
43. G. M. Stiller, E. A. Boyle, "Dissolved Vanadium in Rivers and Estuaries", *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 86, 214-224, 1987

44. R. Forteza, J. G. March, "Atomic Absorption Method For Determination of Trace Amounts of Vanadium with Ion-Pair Extraction of Benzo-hydroxamic Acid Complex", *Atomic Spectroscopy*, vol. 5, 55-56, 1984
45. A. Hulanicki, et. al., "Experimental Parameters of Vanadium Determination by Atomic Absorption Spectroscopy with Graphite-Furnace Atomization", *Talanta*, vol. 27, 214-216, 1980
46. W. Wendl, G. M. Wogt., "Chemical Reactions of Chromium and Vanadium in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Spectrochim. Acta*, vol. 40B, 527-531, 1985
47. J. P. Matousek, "Mechanism for Atomization of Vanadium in the Pyrolytic Graphite-Coated Furnace", *Spectrochim. Acta*, vol. 43B, 167-172, 1988
48. D. C. Manning, W. Slavin, "Factors Influencing the Atomization of Vanadium in Graphite Furnace AAS", *Spectrochim. Acta*, vol. 40B, 461-473, 1985
49. M. Simonoff, et. al., "Vanadium in Human Serum as Determined by Neutron Activation Analysis", *Clin. Chem.*, vol. 30, No. 10, 1700-1703, 1984
50. R. D. Allen, E. Steiness, "Determination of Vanadium in Biological Materials by Radiochemical Neutron Activation Analysis", *Anal. Chemistry*, vol. 50, 1553-1555, 1978
51. A. R. Byrne, L. Kosta, "Determination of Vanadium in Biological Materials at Nanogram Level by Neutron Activation Analysis", *J. of Radioanalytical Chem.*, vol. 44, 247-264, 1978
52. K. Haydon, et. al., "Systematic Differences in the Determination of Vanadium in Standard Reference Material 1571 Orchard Leaves", *Anal. Chem.*, vol. 52, 1045-1049, 1980
53. A. J. Siotcky, et. al., "Determination of Trace-Level Vanadium in Marine Biological Samples by Chemical Neutron Activation Analysis", *Anal. Chem.*, vol. 51, 176-182, 1979
54. H. Bern, D. E. Ryan, "Determination of Selected Elements in Bone Samples by Neutron Activation and γ -Spectrometry", *Anal. Chimica Acta*, vol. 135, 129-135, 1982
55. P. Mousty, et. al., "Atomic-Absorption Spectrometric, Neutron-Activation and Radioanalytical Techniques for the Determination of Trace Metals in Environmental, Biochemical and Toxicological Research", *Analyst*, vol. 109, 1451-1454, 1984

56. W. H. Evans, D. Caughlin, "Evaluation of Methods for the Determination of Total Molybdenum and Vanadium in Foodstuffs Using Spectrophotometric Measurements". *Analyst*, vol. 110, 681-687, 1985
57. M. B. Vargas, et. al., "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Binary Mixtures of Nickel, Cobalt and Vanadium with 3-(Picolydena) Benzenesulphonic acid 2-hydroxybenzoylhydrazone", *Analytica Chimica Acta*, vol. 171, 313-323, 1985
58. K. A. Abdullah, et.al., "Thiophene-2-hydrazide as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Vanadium in Aqueous Solution", *Analyst*, vol. 110, 409-410, 1985
59. A. Venesew, et.al., "Simultaneous Determinations of Iron (III) and Vanadium (V) with N-phenylcinnemohydroxamic acid and Thiocyanate by Extraction-Spectrophotometry", *Anal. Chimica Acta*, vol. 172, 175-182, 1985
60. T. Fukasawa, et.al., "Highly Sensitive Spectrophotometric Kinetic Determination of Vanadium by Catalysis of the Gallic Acid-Bromate Reaction", *Anal. Chim. Acta*, vol. 171, 325-332, 1985
61. T. Fukasawa, et.al., "Flow-Injection Spectrophotometric Determination of Trace Vanadium Based on Catalysis of The Gallic and Bromate Reaction", *Anal. Chim. Acta*, vol.183, 269-274, 1986
62. V. K. Agrawal, K. T. John, "Mixed Ligand Complexes of Vanadium (V): Extraction with Some New Hydroxamic acids and application in steel, Rock and Environmental Analysis", *Analytical Letters*, vol. 19, 1177-1185, 1986
63. S. Luterotti, M. Grdinic, "Spectrophotometric Determination of Vanadium (V) with Desferrioxamine β ", *Analyst*, vol. 111, 1163-1165, 1986
64. A. T. Gowda, H. S. Gowda, "Spectrophotometric Determination of Vanadium (V) with methoxypromazine Maleate and its Application to Vanadium Steels and Minerals", *Anal. Chimica*, vol. 209, 293-297, 1988
65. S. A. Abbasi, et.al., "Microdetermination of Vanadium in Environmental Samples as its Ternary Complex with N-P-Aminophenyl-2-thanylacrylohydroxamic Acid and 3-(O-Carboxyphenyl)-1-Phenyltriazine -N- oxide", *Analyst*, vol. 113, 1561-1565, 1988
66. T. Kinyama, R. Kuroda, "Combined Ion Exchange-Spectrophotometric method for the Simultaneous Determinations of Vanadium and Cobalt in Biological Materials", *Analyst*, vol. 107, 505-510, 1982

67. R. R. Nanewar, U. Tandon, "Spectrophotometric Determination of Vanadium in Biological Materials with N-Benzyl Benzohydroxamic acid", *Talanta*, vol. 25, 352-354, 1978
68. F. Salinas, et. al., "Spectrofluorimetric Determination of Vanadium (V) in Petroleum Crudes and Basic Slag with Nuclear Fast Red", *Analyst*, vol. 113, 987-990, 1988
69. M. M. A. Shriadah, K. Dhzeqi, "Determination of Vanadium (V) in Sea Water By Densitometry After Enrichment as the Tiron Complex on a Thin Layer of Anion -Exchange Resin", *Analyst*, vol. 110, 677-679, 1985
70. R. M. Marce, et. al., "Thermometric Determination of Trace Amounts of Vanadium (V) in Petroleum Products Using the Chromotropic Acid-Bromate Reaction", *Analyst*, vol. 113, 505-508, 1988
71. S. Deiana, et.al., "Determination of Vanadate (V) by Conductometric anion Chromatography", *J. of Chromatograph*, vol. 320, 450-454, 1985,
72. K. Hasebe, et. al., "Determinations of Traces of Vanadium with the Catalytic Maximum wave in Differential Pulse Polarography", *Fresenius Z Anal. Chem.*, vol. 322, 486-490, 1985
73. G. J. Willems, et.al., "The Simultaneous Determination of Titanium and Vanadium in bone Tissue", *Analysis*, vol. 112, 443-447, 1984
74. J. P. Matousek, H. K. J. Powell, "Condensed-phase Reactions of Vanadium in the Pyrolytic Graphite-Coated Furnace: Analysis by X-ray Powder Diffraction", *Applied Spectroscopy*, vol. 42, 166-168, 1988
75. K. Hirayama, D. E. Leyden, "Determination of Trace Amounts of Vanadium (IV) and (V) in water by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry Combined with Preconcentration and Separation", *Anal. Chimica Acta*, vol. 188, 1-7, 1986
76. E. R. Denoyer, L. A. Siegel, "Determination of Sulfur, Nickel and Vanadium in Fuel and Residual oils by X-Ray Fluorescence Spectrometry", *Anal. Chimica Acta*, Vol. 192, 361-366, 1987
77. W. Meenhout, et. al., "The Determination of Trace Elements in Commercial Human Serum Albumin Solutions by proton-Induced X-Ray Emission Spectrometry and Neutron Activation Analysis", *Anal. Chimica Acta*, vol. 136, 301-309, 1982
78. J. D. Fassett, H. M. Kingston, "Determination of Nanogram Quantities of Vanadium in Biological Material by isotope Dilution Thermal Ionisation mass Spectrometry with Ion Counting Detection", *Anal. Chem.*, vol. 57, 2474-2478, 1985
79. A. Frank, L. R. Petersson, "Selection of Operating Conditions and Analytical Procedure in Multi-Metal Analysis of Animal Tissues by

- d. c. Plasma-Atomic Emission Spectroscopy", *Spectrochim. Acta*, vol. 38B, 207-220, 1983
80. P. Schramel, Mu. Li-qiang, "Determination of 14 Elements in Botanical Samples by Simultaneous Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Standard Reference Material As Multi Element Standard", *Fresenius Z Anal. Chem*, vol. 314, 671-677, 1983
81. H. S. Mahanti, R. M. Barnes, "Determination of Major, Minor and Trace Elements in Bone by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, vol. 151, 409-417, 1983
82. M. Sugiyama, et. al., "Preconcentration by Dithiocarbamate Extraction for Determination of Trace Elements in Natural Waters by Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, vol. 181, 159-168, 1986
83. Z. Mianzhi, R. M. Barnes, "Determination of Trace Elements in Serum Using Inductively Coupled Plasma Atomic Spectroscopy with hydrid Generation and Chelating Resin Preconcentration", *Applied Spectroscopy*, vol. 38, 635-643, 1984
84. J. W. Jones, T. C. O'Haver, "Effects of pH and Digestion Conditions on Chelax 100 Separation of Trace Elements from Tissue Digests Prior to ICP-AES Determination", *Spectrochim. Acta*, vol. 40B, 263-277, 1985
85. D. M. Martin, N. B. Chasteen, "Vanadium, Metallobiochemistry", *Methods in Enzymology*, vol. 158, 402-421, 1988
86. A. Varma, CRC Handbook of AAS, vol. 1, Florida, 1987
87. B. Welz, "Die Einzelnen Elemente", *Atomabsorptions-Spektrometrie*, Florida, 1983
88. J. Osawa, et. al., *Clin. Chem.* vol. 35, 127-130, 1988
89. S. B. Adeloju, A. M. Bond, "Influence of Laboratory Environment on the Precision and Accuracy of Trace Element Analysis" *Anal. Chem.* 57, 1728-1733, 1985
90. A. Mizutake, *Enrichment Techniques For Inorganic Trace Analysis*, New York, 1-139, 1983
91. E. L. Lakomek, et. al., "Avoidance of Contamination in Element Analyzate of Serum Samples", *J. Trace Elem. Electrolyte Health Dis.*, vol. 2, 37-41, 1988
92. B. Tóth, "Recent Problems and Limitations in the Analytical Characterization of High-Purity Material", *Talanta*, vol. 21, 325-345, 1974

93. H. A. Flaschka, A. J. Barnard, "Solvent Extraction with Flame Analytical Techniques", *Chelates in Analytical Chemistry*, vol. 4, New York, 235-255, 1972
94. K. D. Anil, et. al., *Solvent Extraction of Metals*, New York, 1-259, 1970
95. O. B. Koch, B. A. K. Dedic, "Organische Extraktion", *Handbuch Der Spurenanalyse*, 215-265, New York, 1964
96. E. Jackwert, "Methods for Multielement, Preconcentration From Pure Lead by Precipitation of the Matrix", *Appl. Chem.*, vol. 51, 1149-1157, 1979
97. P. Surba, P. G. Willmer, "Bestimmung(AAS, ICP-AES) Von Al, Mo, Ti, U, and V in Natürlichen Wassern Nach Voranreicherung on Fe (III)-bzw. In (III)-beladener Cellulose", *Sonderdruck Aus Vom Wasser*, 33-47, 1985
98. E. Piperaki, et. al., *Anal. Chim. Acta*, vol. 100, pp. 589, 1978
99. J. S. Mattson, H. B. Merk, *Activated Carbon*, Marcell Dekker, New York, 1971
100. H. Berndt, et. al., "Preconcentration of Trace Elements from Pure Manganese and Manganese Compounds with Activated Carbon as Collector", *Anal. Chim. Acta*, vol. 93, pp. 45-52, 1977
101. B. H. Wanderborght, R. E. V. Grieken, "Enrichment of Trace Metals in Water by Adsorption on Activated Carbon", *Anal. Chem.*, vol. 49, 311-316, 1977
102. R. Chakravorty, R. V. Grieken, "Co-Precipitation with Iron Hydroxide and X-Ray Fluorescence Analysis of Trace Metals in Water", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 11, 67-80, 1982
103. H. V. Weiss, M. A. Guttman, "Comparison of Methods for The Determination of Vanadium in Sea Water", *Talanta*, vol. 24, 509-511, 1977
104. M. B. Vandersteppen, R. E. Grieken, "Co-Crystallization With 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol, and X-Ray Fluorescence For Trace Metal Analysis of Water", *Talanta*, vol. 25, 653-656, 1978
105. H. Berndt, J. Messerschmidt, "Dithiophosphorsäure-0,0-Diäthylester Zur Spuren Anreicherung an Aktivkohle", *Z. Anal. Chem.*, 1-8, 1981
106. E. Jackwert, et. al., "Über die Vermengung von Aktivkohle Zur Anreicherung von Spurenelement Mit Nachfolgender Bestimmung Durch Atomabsorptions-Spektrometrie", *Z. Anal. Chem.*, vol. 266, 1-8, 1973
107. E. Jackwert, H. Berndt, "Bestimmung vo Schwermetall-Spuren in Alkali- und Erdalkaliseslzen Durch Atomabsorptions-Spektrometrie Nach Anreicherung an Aktivkohle", *Anal. Chimica Acta*, vol. 74, 299-307, 1975

108. M. Demir, "Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayinlerinde Helke Tekniğinin Yeri", Doktora Tezi, Malatya, 1986
109. M. Demir, Ş. Güçer, T. Esen, "Platin Halkalı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Bazı Eser Element Düzeylerinin Araştırılması" Ulusal Spektroskopi Simpozyumu, Sivas, 1985
110. Z. Marozenko, et. al., "Anreicherung von Magnesiumspuren Mit Aktivkohle und Spektrophotometrische Bestimmung Mit Eriochromschwarz T.", *Microchimica Acta*, vol. 1975 I, 539-547, 1975
111. A. Y. Hy Ndashaw, "Activated Carbon to Remove Organic Contaminants From Water", *Journal AWWA*, 309-312, 1972
112. L. S. Kosinova, "Beitrag Zur Theorie Der Platin-,Palladium-Und Goldsorption an Aktivkohle", *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 35, 1970
113. U. Mihm, C. Leberl, "Spurenmittelbestimmung im Trink Wasser Mit der Flammen-AAS Nach Anreicherung Über Aktivkohle", *Zbl. Bakt. Hyg. B* 164, 262-270, 1977
114. D. A. Skoog, D. M. West, "Atomic Spectroscopy", *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Third Edition, NewYork, 1975
115. Ş. Güçer, "AAS de Tekli ve çoklu Katod Lambalarında Gözlenen bazı interferanslerin İncelenmesi ve Giderilme Çareleri", Doktora Tezi, Bernova, 1974
116. Ş. Güçer, "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisi", *Spektroskopi Dergisi*, Cilt. 1, 1975
117. Ş. Güçer, "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisinin Tıp, Biyokimya ve Toksikolojideki Uygulamaları I", *Spektroskopi Dergisi*, Cilt 2, Sayı 1, 1-11, Haziran 1976
118. Ş. Güçer, "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisinin Tıp, Biyokimya ve Toksikolojideki Uygulamaları II", *Spektroskopi Dergisi*, Cilt 11, Sayı 2, 65-66, Aralık 1978
119. Ş. Güçer, "Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi", *Spektroskopi 88 Yaz Okulu-Seminer*, Trabzon, 10-47, 1988
120. *Analytical Methods For Atomic Absorption Spectrophotometry*, PERKIN-ELMER, 1982
121. J. A. Dean, "Analytical Chemistry", *Lange's Handbook of Chemistry*, Twelfth Edition, Newyork, pp. 5.1-5.99, 1979
122. G. E. Leggett, D. T. Westerman, "Determination of Mineral Elements in Plant Tissues Using Trichloroacetic Acid Extraction", *J. Agr. Food Chem.*, vol. 21, 65-69, 1973

123. W. H. Evans, et. al., "Quantification of Result for Estimating Elemental Dietary Intakes of Lithium, Rubidium, Strontium, Molybdenum, Vanadium and Silver", *Analyst*, vol. 110, 873-877, 1985
124. P. Burba, P. G. Willmer, " Multielement Preconcentrated For Atomic Spectroscopy by sorption of Dithiocarbamate-Metal Komplexes (e.g., HMDC) on cellulose Collectors", *Fresenius Z Anal. Chem.*, Vol. 329, 539-545, 1987
125. R. C. Weast, *CRC handbook of Chemistry and physics*, Flouida, 1970

EKLER

Ek 1: İspanakta V Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler; Oksin için pH 3.10, Cupferron için pH 2.20; 2 M HNO₃ ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan kuru Madde (gr)	% Külü	Toplam Hacim(ml)	Alınan Hacim (ml)	Okunan Abs.10 ³	Kuru Madde Kons.(ppm)
25.5734*	20.5	320	200	36	2.25
54.5720*	21.5	500	200	31	1.42
5.5512*	21.0	300	300	11	2.38
9.6639*	20.0	300	300	20	2.48
16.4850*	21.9	350	300	23	1.91
12.6512*	21.5	300	300	24	2.23
10.4860*	21.4	200	200	24	2.29
87.7470*	21.5	1680	200	18	1.76
			200	20	1.91
			200	21	2.01
			200	18	1.76
			200	20	1.91
			200	20	1.91
			(1) 200	17	1.63
			(1) 200	15	1.34
10.2030 ⁺	-	300	300	17	1.91
8.0000 ⁺	-	200	200	13	1.80

Kuru yakma ile oksin için \bar{X} = 2.01; s=0.29; Cupferron için \bar{X} = 1.49; s=0.15
Yaş yakma ile \bar{X} = 1.86 s= 0.09

* Kuru yakma ile bulunan sonuçlar

+ Yaş yakma ile bulunan sonuçlar

(1) Cupferron kullanıldı. Diğerlerinde oksin kullanıldı.

Ek 2: Marul ve Lahana'da V Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler; Oksin için pH 3.10; Cupferron için pH 2.20; 2 M HNO₃ ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan kuru Madde (gr)	% Kül	Toplam Hacim(ml)	Alınan Hacim (ml)	Okunan Abs.10 ⁻³	Kuru Madde Kons.(ppm)
39.3399*	19.3	300	300	12	0.37
34.4560*	18.5	330	300	12	0.44
38.7190*	18.2	300	300	12	0.47
87.1250*	17.0	640	200	23	0.85
			200	23	0.85
			(1)200	20	0.74
35.5010*	18.0	200	(1)200	18	0.51
50.4739 ⁺	11.5	250	200	8	0.20
31.3100 ⁺	12.0	330	300	4	0.15
26.2500 ⁺	11.1	300	300	4	0.15
201.150 ⁺	3.5	950	300	8	0.14
			300	9	0.17
			(1)200	5	0.15
35.4000 ⁺	10.5	200	(1)200	4	0.16
Marulda oksin için		$\bar{X} = 0.60$ ppm;		s=0.21;	
cupferron için		$\bar{X} = 0.63$ ppm;		s=0.12	
Lahana'da oksin için		$\bar{X} = 0.16$ ppm;		s=0.02;	
cupferron için		$\bar{X} = 0.16$ ppm;		s=0.01	

* Marul örneği

⁺ Lahana örneği

(1) Cupferron kullanılmıştır. Diğerlerinde oksin kullanılmıştır.

Ek 3 : Turp ve Portakal Yaprağında V Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler;
Oksin için pH 3.10 Cupferron için pH 2.20; 2 M HNO₃ ten 2 ml
kullanılmıştır.

Alınan kuru Madde (gr)	% Kül	Toplam Hacim(ml)	Alınan Hacim (ml)	Okunan Abs.10 ⁻³	Kuru Madde Kons.(ppm)
55.1340*	10.5	310	300	8	0.17
43.2950*	9.1	320	300	7	0.19
14.3400*	9.5	300	300	3	0.21
15.1050*	10.4	200	200	3	0.20
40.5000*	10.0	200	(1) 200	6	0.20
45.4050*	9.8	200	(1) 200	6	0.18
22.6820 ⁺	16.9	370	300	5	0.33
29.0765 ⁺	16.9	200	200	8	0.28
45.3435 ⁺	16.5	320	300	6	0.16
45.8125 ⁺	17.3	600	300	6	0.29
			300	6	0.29
50.2500 ⁺	17.0	400	(1)200	6	0.24
			(1)200	7	0.27
Turpta	oksin için	$\bar{X} = 0.19$;	$s=0.015$;		
	cupferron için	$\bar{X} = 0.19$;	$s=0.01$		
Portakal yaprağında	oksin için	$\bar{X} = 0.27$;	$s=0.06$;		
	Cupferron için	$\bar{X} = 0.26$;	$s=0.02$		

* Turp örneği

⁺ Portakal yaprağı örneği

(1) Cupferron kullanılmıştır. Diğerlerinde oksin kullanılmıştır.

Ek 4: Patates ve Soğanda V Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler; Oksin için pH 3.10 Cupferron için pH 2.20; 2 M HNO₃ ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan kuru Madde (gr)	% Kül	Toplam Hacim(ml)	Alınan Hacim (ml)	Okunmuş Abs. 10 ⁻³	Kuru Madde Kons.(ppm)
81.9483*	5.0	300	300	6	0.059
69.0530*	5.0	360	300	4	0.052
287.4800*	4.5	400	200	5	0.032
			200	5	0.032
191.2400*	4.1	400	200	3	0.026
			200	4	0.037
150.0000*	4.7	200	200	3	0.017
198.6800*	4.0	400	(1) 200	3	0.025
			(1) 200	2	0.020
36.2070 †	5.3	320	300	3	0.071
129.5500 †	4.4	340	300	4	0.026
87.0600 †	3.9	200	200	4	0.041
144.0000 †	4.0	300	300	4	0.021
150.0000 †	4.2	300	(1) 300	6	0.032
106.2000 †	4.1	200	(1) 200	3	0.024

Oksin için $\bar{x} = 0.036$ ppm; s=0.014; Cupferron için $\bar{x} = 0.023$ ppm s=0.003

Oksin için $\bar{x} = 0.040$ ppm; s=0.02; Cupferron için $\bar{x} = 0.028$ ppm; s=0.004

* Patates örneği

† Soğan örneği

(1) Cupferron kullanılmıştır.

Ek 5 : Tütünde V Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler; Oksin için pH 3.10
Cupferron için pH 2.20; 2 M HNO₃ ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan kuru madde (gr)	% Kül	Toplam Hacim(ml)	Alınan Hacim (ml)	Okunan Abs.10 ⁻³	Kuru Madde Kons.(ppm)
8.2100	16.2	300	300	10	1.46
8.7700	17.0	300	300	12	1.57
4.8125	14.4	300	300	8	1.87
8.4160	18.1	200	200	18	2.14
7.0325	20.0	300	300	14	2.30
7.4678	17.9	200	200	15	2.01
9.1500	17.5	200	(1) 200	16	1.75
8.5000	17.0	200	(1) 200	13	1.55
Tütünde oksin için \bar{X} = 1.89; s=0.30; Cupferron için \bar{X} = 1.65; s=0.10					

(1) Cupferron kullanılmıştır. Diğerlerinde oksin kullanılmıştır.

Ek 6: Hayvan Dokularındaki V Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler
2 M HNO₃ ten 1 ml kullanılmıştır.

Dokunun Cinsi	Alınan taze Madde (gr)	Toplam Hacim(mi)	Alınan Hacim (ml)	Okunan Abs. 10 ⁻³	Teze Madde Kons.(ppb)
Akciğer	275.100	630	300	5	27
			300	4	23
Akciğer	175.000	200	200	5	26
Akciğer	250.000	345	300	4	28
Akciğer	230.000	300	300	4	26
Akciğer	500.000	300	300	8	21
Karaciğer	490.0	200	200	5	9.4
Karaciğer	550.0	200	200	6	9.1
Karaciğer	530.0	230	200	6	10.9
Beyin	100.00	200	200	12	100
Beyin	89.750	200	200	5	50
Beyin	99.270	200	200	7	60
Beyin	125.00	200	200	8	55
Akciğer için	$\bar{x} = 25.2$		$s = 2.41$		
Karaciğer için	$\bar{x} = 9.60$		$s = 0.79$		
Beyin için	$\bar{x} = 66.50$		$s = 19.7$		

Ek 7 : İnsan İdrarında V Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler
2 M HNO₃ ten 1 ml kullanılmıştır.

<u>Alınan İdrar(ml)</u>	<u>Buharlaştırmadan sonraki Hacim(ml)</u>	<u>Okunan Abs.10⁻³</u>	<u>İdrarda V Kons.(ppb)</u>
4000	2000	2	0.5
5000	2000	3	0.6
6000	2000	4	0.6

$$\bar{x} = 0.57; s = 0.049$$

Ek 8: Yöntemin standart sapmasının bulunması

Matriks bileşimindeki çözeltiyi içeren 100 ppb 200 ml vanadyum çözeltileri şema 3.1'deki gibi izlenerek oksinle zenginleştirilmiş ve 2 ml 2 M HNO₃ kullanılmıştır

Örnek No	Okunan Abs.10 ⁻³	Bulunan Kons. (ppb)
1	18	90
2	20	100
3	21	106
4	18	90
5	20	100
6	20	100
7	19	96
8	18	90
9	20	100
10	21	106
11	20	100
12	21	106
13	18	90
14	18	90
15	19	96
16	20	100
17	20	100

$$\bar{x} = 97.5$$

$$\text{Standart Sapma} = s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(N - 1)}} = 5.71 \text{ ppb}$$

N = Analiz sayısı

$$\bar{x} \pm s = 97.5 \pm 5.71$$

$$2s = 11.4 \longrightarrow \bar{x} \pm 2s = 97.5 \pm 11.4$$

$$\text{Relatif Standart Sapma} = 5.71 \times 100 / 97.5 = \% 5.83$$

ÖZGEÇMİŞİM

1960 yılında Ergani'de doğdum. İlk ve Orta öğrenimi Ergani'de tamamladım. 1980-1984 yılları arasında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek öğrenimi tamamladım. 1985 yılında Fırat Üniversitesi Fend-Ed. Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans ve Uzmanlık sınavlarımı kazanarak adı geçen bölümde lisans üstü öğrenimime başladım. 1987 yılında yüksek lisansımı bitirip İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Doktora Programına başladım. Akademik görevime başladığım 1985 yılından bu yana Genel Kimya, Analitik Kimya, Enstrümental Analiz, Organik Kimya ve Fiziko Kimya Laboratuvarlarında ve Analitik Kimya Uygulama derslerinde görev yapmaktayım.

Evli ve 1 çocuk babasıyım. Bugüne kadar katıldığım bilimsel toplantı ve yayınlanmış çalışmalarım aşağıda sunulmuştur.

Bilgilerinize sunulur. Saygılarımla.

Mehmet YAMAN

1. Spektroskopi Kış Okulu, Malatya, 1986
2. YAMAN, M., ÇAĞLAR, P., "Türk Tütünlerinde Potasyum Tayini" Milli Tütün Komitesi Bilimsel Araştırma Alt Komite 6. Toplantısı, İstanbul 1986.
3. YAMAN, M., ÇAĞLAR, P., "Türk Tütünlerindeki Klorür Miktarının Potasyum ile karşılaştırılması ve Tütün Kalitesine Etkisi" IV. Kimya ve Kimya Müh. Semp., Elazığ, 1987.
4. YAMAN, M., TUTKUN, D., "Üçlü Sistemlerde Sıvı-Sıvı Dengesinin Belirlenmesi" IV. Kimya ve Kimya Müh. Semp., Elazığ, 1987.
5. YAMAN, M., ÇAĞLAR, P., "Ege ve Marmara Yöresi 2. ve 3. Kalite Tütün Örneklerindeki Potasyum ile Klor Miktarının Aynı Yörelerdeki 1. Kalite Örnekleri ile Karşılaştırılması" Milli Tütün Komitesi Bilimsel Araştırma Alt Komite 7. Toplantısı, İstanbul, 1987.
6. YAMAN, M., ÇAĞLAR, P., "Türk Tütünlerindeki Ca ve Mg'ün AAS ile Tayini" V. Kimya ve Kimya Müh. Semp., Ankara, 1988.
7. YAMAN, M., ÇAĞLAR, P., "Türk Tütünlerindeki Ca ve Mg'ün Tütün Kalitesine Etkisi", Milli Tütün Komitesi Bilimsel Araştırma Alt Komite 8. Toplantısı, İstanbul, 1988.
8. YAMAN, M., ÇAĞLAR, P., "Türk Tütünlerinin Yanma Özelliklerini Etkileyen, Potasyum ve Klor İçerikleri", Doğa Dergisi, cilt. 13, sayı 1, 1989.